

RAPPORT

AB BORLÄNGE ENERGI

Förstudie läkemedelsrening BE

UPPDRAGSNUMMER 13007496

NATURVÅRDSVERKET ÄRENDENUMMER: NV-06652-18

FÖRSTUDIE OCH PILOTFÖRSÖK AV LÄKEMEDELSRENING VID BORLÄNGE ARV



SLUTRAPPORT

2020-01-30

SWECO ENVIRONMENT AB
FALUN VA-SYSTEM

Kristin Dahlqvist
Gisela Holm

Linus Karlsson

Hanna Molin

Stig Morling

Struan Robertson

Ola Svahn (Högskolan Kristianstad)

Radwa Ashour Mahmoud (Biokol Sverige AB)

Malte Lilliestråle (Biokol Sverige AB)

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Sammanfattning

Denna rapport beskriver den förstudie som gjorts på Borlänge avloppsreningsverk (ARV) för att utreda möjligheter till rening av läkemedelsrester. Avloppsreningsverket behandlar vatten från Borlänge och är dimensionerat för 60 000 pe. Studien har utförts på uppdrag av AB Borlänge Energi med finansiering från Naturvårdsverket utfärdat enligt *Förordning 2018:495 om bidrag för rening av avloppsvatten från läkemedelsrester*.

Inkommande och utgående vatten till och från avloppsreningsverket, samt rejektvatten från slamförtjockare och centrifug analyserades med avseende på 32 utvalda substanser. Halterna som detekterades var i paritet med vad som normalt kan förväntas vid kommunala avloppsreningsverk. Recipienten, Dalälven, har ett högt flöde (medel 300 m³/s) i förhållande till det uppskattade framtida flödet från reningsverket som motsvarar ca 0,3 m³/s (medel 17 000 m³/d). För att bedöma om koncentrationerna av substanserna i recipienten kan påverka organismerna i miljön gjordes en miljöriskbedömning genom att jämföra den beräknade koncentrationen av läkemedlen (*Predicted Environmental Concentration* – PEC) med den koncentration av läkemedlen som inte förväntas ha någon negativ effekt på organismerna i recipienten (*Predicted No Effect Concentration* – PNEC), så kallade PEC/PNEC-kvoter. PEC/PNEC-kvoterna var mindre än 1 för alla ämnen som det var möjligt att beräkna kvoter för. Detta innebär att det inte föreligger några stora risker för negativ påverkan på organismerna i miljön. Vissa av substanserna kan dock ackumuleras över tid och att därför ändå öka reduktionsgraden skulle vara ett steg i rätt riktning för att nå miljökvalitetsmålet *En giftfri miljö*.

I denna förstudie utvärderades en ny teknik för läkemedelsrening – MAK (magnetisk aktiverat kol). Den patenterade tekniken har utvecklats av Biokol Sverige AB. MAK är ett pulveriserat aktivt kol som har magnetiska egenskaper. Kolet tillsätts i utgående vatten från reningsverket varpå läkemedelsresterna adsorberas till materialet. Kolet extraheras från vattnet med hjälp av en magnetisk separator som både ger låga tryckförluster och energiförbrukning. Merparten av det MAK som avskiljs recirkuleras för att återanvändas i processen. En viss del förbrukat kol tas ut ur systemet – Biokol uppskattar 2–5% – och motsvarande mängd nytt MAK tillsätts.

Försök utfördes i laboratorieskala där 50 ml av utgående vatten från Borlänge ARV behandlades. Försöken visade att MAK kan reducera ca 90 % av merparten av de substanser som undersökts vid en koncentration på 100 mg MAK/l och en kontakttid på 30–60 min. Efter laboratorieförsöken utfördes även pilotförsök i något större skala där 3 g MAK (koncentration 100 mg MAK/l) användes för att satsvis rena 5 x 30 liter av utgående vatten från Borlänge ARV. Uptaget av läkemedel i den första körningen överensstämmer väl med data från laboratorieförsöken och separationen av MAK från vattnet var visuellt 100 %. Reduktionsgraden avtog successivt mellan körningarna vilket kan förklaras av att en stor del av MAK (77 %) fastnade i magnetseparatorn och därför inte kunde recirkuleras för vidare rening. Pilotstudien visade att reningstekniken har potential men det var inte möjligt att avgöra vilka möjligheter till recirkulation av MAK som finns och vilken MAK-dosering som skulle behövas vid en fullskalig anläggning.

Ytterligare studier krävs för att utreda detta och hur den magnetiska separationen fungerar i större skala innan metoden kan användas i full skala.

Andra reningstekniker såsom GAK (granulärt aktivt kol), PAK (pulveriserat aktivt kol) och ozon har också bedömts och värderats utifrån andra försök. Dessa alternativ bedöms också vara möjliga att installera på Borlänge ARV. Det finns för- och nackdelar med alla reningstekniker. För närvarande är det oklart vilka krav som kommer att ställas på läkemedelsrening i framtiden för Borlänge ARV. Därför är det svårt att rekommendera en enskild lösning för anläggningen i detta skede. Om det beslutas att installera ett läkemedelsreningssteg vid Borlänge ARV är en rimlig förutsättning, oberoende av vald teknik, att basera denna teknik på en modulbaserad och flexibel lösning så att eventuella ytterligare reningssteg enkelt kan adderas eller kapaciteten ökas om det visar sig vara nödvändigt.

En teoretisk dimensionering av en fullskalig MAK-anläggning har genomförts i studien och jämförts med en motsvarande GAK-anläggning. Investeringsbehovet för den tänkta MAK-anläggningen bedöms vara 33 MSEK, motsvarande GAK-anläggning bedöms kosta 38 MSEK (utan förfiltering). Driftkostnaderna för MAK bedömdes till 1,8 MSEK/år (med en MAK-dosering på 5 % vilket motsvarar 5 mg MAK/l renat vatten vid Borlänge ARV) och för GAK 3,8 MSEK/år (kolbyte efter 15 000 filtervolymeter). Det finns dock osäkerheter i både investerings- och driftkostnadskalkylerna, framför allt för MAK-anläggningen, eftersom den ännu inte har testats i full skala och recirkulation av MAK (och MAK-dosering) inte har kunnat utvärderas än. Driftkostnaderna kan minskas genom att sänka MAK-dosen (öka recirkulationsflödet). Om MAK-doseringen sänks till 2 % (2 mg MAK/l renat vatten vid Borlänge ARV) minskar driftkostnaden till 0,9 MSEK/år. Ett uppströms filtersteg, exempelvis skivfilter eller sandfilter skulle öka investeringsbehovet med ca 16 MSEK. Den specifika kostnaden för en MAK-anläggning beräknades till 0,7–0,9 SEK/m³ renat vatten, medan den för en GAK-anläggning uppskattas vara 1,1–1,3 SEK/m³ renat vatten. I detta preliminära skede måste med nödvändighet många antaganden ske i beräkningarna, vilket gör att dessa siffror bör användas med försiktighet.

Det saknas krav och riktlinjer kring läkemedelsrening i Sverige, men en reningsgrad på ca 80 % för ett antal utvalda indikatorparametrar bedöms vara rimligt med hänsyn till tekniska, miljömässiga och ekonomiska aspekter. Detta synes vara i överensstämmelse med vad som hittills har angivits i internationella sammanhang. Kommuner/vattenbolag, konsulter och entreprenörer kommer alla att behöva preciserade svenska riktlinjer för att möjliggöra planering, projektering, byggande och drift av läkemedelsreningsanläggningar i full skala.

Summary

This report details a pre-feasibility study on the removal of pharmaceutical residuals from the effluent of the 60 000 PE Borlänge wastewater treatment plant which treats municipal wastewater from the town of Borlänge (Dalarna, Sweden). The study was commissioned by Borlänge Energi who own and operate the plant and funding was obtained from the Swedish Environmental Protection Agency (Naturvårdsverket).

Testing of 32 substances at the Borlänge treatment plant found that pharmaceutical residuals were present at levels typically associated with municipal wastewater. The receiving water body for the effluent from the plant is the Dalälven river, which has a high flow rate (average of 300 m³/s) relative to the expected future average flow out from the treatment plant (average of 17 000 m³/d). This flow level is equal to about 0.3 m³/s. Analysis of the ratio between PEC (Predicted Environmental Concentration) and the PNEC (Predicted No Effect Concentration) for a selection of the substances showed that they are considerably below the limit of 1 where organisms were at a risk of major impact. However, some of the substances accumulate over time and a reduction of ca 80% in the residuals out from the wastewater treatment plant would still contribute to an improvement in the receiving water body and help towards achieving the environmental goal of clean water bodies.

MAC (magnetic activated carbon) is a new, patented, technology developed by Biokol Sverige AB that was tested under this study. The concept of the technology is that powdered activated carbon with a magnetic charge is produced. The MAC can then be dosed into the effluent of the wastewater treatment plant to absorb pharmaceutical residues. The MAC can be separated from the treated water by using a commercially available magnetic separator with minimal head loss or energy use. The removed MAC can then be recirculated back for further treatment, whilst a part of the loaded MAC is removed, and an equal amount of new MAC is added. Biokol estimate the removal and new dose at about 2-5% of the MAC inventory in the contact tank.

A laboratory trial showed that MAC can remove ca 90% of the majority of the pharmaceutical residues at a concentration of 100 mg MAC/l and contact time of 30-60 minutes, treating 50 ml of effluent from Borlänge WWTP, and the MAC can be separated from the water using a magnet. A pilot trial was conducted where 3 g MAC (contact tank concentration of 100 mg MAC/l) was used to treat 5 times 30 l of effluent from Borlänge WWTP. The reduction of pharmaceutical residues in the first run matched the removal in the laboratory trial and the visual removal of MAC particles was 100%. After the fifth run the reduction had reduced but a significant amount of the MAC (77%) was attached to the magnet and was therefore not recirculated for treatment. During this study it was not possible to determine the reusability or amount of new MAC that would have to be added in a full-scale installation. It is recommended that the technology requires further development prior to full-scale application. In particular, the reusability of MAC (new MAC dosing rate) needs to be established and the magnetic separation further tested at a larger scale.

Other technologies such as GAC (granular activated carbon), PAC (powdered activated carbon) and ozone were also investigated and could be applied at the Borlänge plant. Each technology has various advantages and disadvantages, and without knowing the exact future effluent requirements for pharmaceutical residual removal and implementation goals it is not possible to definitively recommend a technology at this stage. If implementation were to proceed a modular development is advised which allows flexibility to expand capacity or readily add process steps.

A MAC concept full-scale design was developed and compared to a conventional GAC design. It was found that the MAC design had a capital cost of 33 million SEK and the GAC design a capital cost of 38 million SEK (without pre-filtration). The operational costs were calculated at 1,8 million SEK/year for the MAC design (with new MAC dose of 5% with corresponds to a dose of 5 mgMAC per liter of incoming water for the Borlänge design) and 3,8 million SEK/year for the GAC design (carbon change after 15 000 filter volumes). There is however, significant uncertainty in the calculations since MAC has yet to be applied at the full-scale and the reusability of MAC (new MAC dose) still needs to be proved, for example if the new MAC dose was reduced to 2% (2 mgMAC per liter of treated water) the operation cost could be reduced to 0,9 million SEK/year. Prefiltration (e.g. diskfilter or sandfilter), if required would add a further ca 16 million SEK to the capital cost. The specific cost of treatment was calculated to be 0,7-0,9 SEK per m³ of treated water for the MAC concept design, whilst for the GAC design it was calculated at 1,1-1,3 SEK per m³. However, caution is urged with specific costs due to a wide range of assumptions and variables that can lead to different results.

Future effluent requirements have yet to be fully developed, however it is expected that a ca 80% removal efficiency across a selected number of substances may be reasonable. It is recommended that a Swedish guideline is developed to assist municipalities/municipal water companies, consultants and contractors with decision making and design of future micropollutant removal installations.

Nomenklatur och förkortningar

ARV	Avloppsreningsverk
Bensotriazoler	Används som korrosionshämmare, tillsatsämne i plast och som UV-skydd
Bisfenol A	Misstänkt hormonstörande ämne, används för tillverkning av epoxi- och polykarbonatplaster
BOD ₇	Biokemisk syreförbrukning vid standardiserade villkor vid 20 °C under 7 dygn (engelska: Biochemical Oxygen Demand)
Bredspektrumantibiotika	Antibiotika som används vid behandling mot flera olika bakterier
Ciprofloxacin	Bredspektrumantibiotika tillhörande gruppen flourokinoloner
COD	Kemisk syreförbrukning
Diklofenak	Läkemedel mot smärta, inflammationer och feber
Fluorokinoloner	Bredspektrumantibiotika
GAK	Granulärt aktivt kol
GC-MS/MS	Gaskromatografi (engelska: <i>Gas Chromatography</i>) i kombination med masspektrometri (engelska: <i>Mass Spectrometry</i>)
HDPE	Högdensitetspolyeten (engelska: <i>High-density Polyethylene</i>), plast
HPLC-MS/MS	Högupplösande vätskekromatografi (engelska: <i>High Performance Liquid Chromatography</i>) i kombination med masspektrometri (engelska: <i>Mass Spectrometry</i>)
Imidakloprid	Växtskyddsmedel, insekticid, tillhörande gruppen neonikotinoider
LLE	Vätske-vätskeextraktion (engelska: <i>Liquid Liquid Extraction</i>), metod för provupparbetning
MAK	Magnetiserat aktivt kol
Neonikotinoider	Växtskyddsmedel, insekticid
N-tot	Totalkväve
P-tot	Totalfosfor
PAK	Pulveriserat aktivt kol
pe	Personekvivalent

PFAS	Poly- och perfluorerade alkylsubstanser. Grupp av högflourerade ämnen som används för bland annat impregnering av textilier och papper, i rengöringsmedel och i brandsläckningsskum. Ämnena är mycket stabila. Många är bioackumulerande. En del bryts ned mycket långsamt eller inte alls i naturen, andra omvandlas till persistenta ämnen. Exempel på PFAS-ämnen är PFOA och PFOS.
PFOA	Perfluoroktansyra. Högflourerat ämne. Bryts inte ned i naturen, reproduktionsstörande och misstänks vara cancerframkallande för människor.
PFOS	Perfluoroktansulfonat. Högflourerat ämne. Persistent, bioackumulerande och toxiskt. Ansamlas i naturen, kroniskt giftigt, reproduktionsstörande och giftigt för vattenlevande organismer.
PEC	Beräknad koncentration av ett ämne i miljön (engelska: <i>Predicted Environmental Concentration</i>)
PNEC	Den koncentration av ett ämne som inte förväntas ha någon negativ effekt på organismer (engelska: <i>Predicted No Effect Concentration</i>)
PO ₄ -P	Ortofosfat
Provvialer	Mindre behållare, ofta av plast eller glas
Q _{dim}	Dimensionerande flöde
Reach-förordningen	Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 1907/2006 om registrering, utvärdering, godkännande och begränsning av kemikalier (Reach) och inrättande av en europeisk kemikaliemyndighet
SPE	Fastfasextraktion (<i>Solid Phase Extraction</i>), metod för provupparbetning
Susp.	Suspenderade ämnen
TOC	Totalt organiskt kol
UPLC-MS/MS	Ultrahögupplösande vätskekromatografi (<i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>) i kombination med masspektrometri (<i>Mass Spectrometry</i>)

Innehållsförteckning

1	Bakgrund	1
1.1	Syfte och mål	1
1.2	Avgränsningar	2
1.3	Projektdeltagare	2
2	Läkemedelsrening	3
2.1	Tillgängliga tekniker	3
2.2	Magnetiserat aktivt kol (MAK)	4
2.3	Läkemedelsrening i Sverige	5
2.4	Läkemedelsrening i Europa och världen	5
3	Anläggningsbeskrivning	7
4	Metod	10
4.1	Provtagning för karaktärisering av avloppsvatten på Borlänge ARV	10
4.2	Analys av utvalda mikroföroreningar	10
4.3	Analysteknik och analysmetod av mikroföroreningar	11
4.3.1	Provupparbetning	12
4.3.2	Slutanalys UPLC MS/MS	12
4.4	Förberedande försök för utvärdering av MAK	13
4.5	Pilotförsök MAK	13
4.6	Recipientbedömning	14
5	Resultat	16
5.1	Karaktärisering av avloppsvatten vid Borlänge ARV	16
5.2	Läkemedelsmängder vid Borlänge ARV	18
5.3	Jämförelse av utgående läkemedelshalter från Borlänge ARV, Sverige och Europa	23
5.4	Förberedande försök för utvärdering av MAK	25
5.5	Pilotförsök MAK	28
5.6	Påverkan på recipient	29
6	Dimensionering och utformning av en fullskaleanläggning för läkemedelsrening vid Borlänge ARV	33
6.1	Dimensionerande förutsättningar	33
6.1.1	Flöde och reningskrav	33
6.1.2	Layout och hydraulisk profil	33
6.2	Implementering av MAK i fullskala – teoretisk design	35

6.3	Jämförelse med andra tekniker	39
6.4	Teoretisk design av en GAK-filteranläggning i fullskala	40
7	Kostnadskalkyler	41
7.1	Investeringskostnad	41
7.2	Driftkostnader	42
7.2.1	Driftkostnad för en MAK-anläggning	42
7.2.2	Driftkostnad för en GAK-filteranläggning	43
7.3	Känslighetsanalys	44
7.3.1	Känslighetsanalys för kostnadsbedömningen av MAK-anläggningen	44
7.3.2	Känslighetsanalys för kostnadsbedömningen av GAK-filteranläggningen	45
7.4	Specifika kostnader	46
8	Diskussion	48
8.1	Läkemedelsrester vid Borlänge ARV	48
8.2	Miljökonsekvenser	48
8.3	MAK	49
8.4	Dimensionering av en fullskaleanläggning vid Borlänge ARV	49
8.4.1	Flöde	49
8.4.2	Reningsteknik	50
8.4.3	Susphalt och förfiltrering	50
8.4.4	Strategisk processutformning	51
8.5	Kostnadskalkyl	51
8.6	Framtida krav på läkemedelsrening	51
9	Slutsatser och rekommendationer	53
10	Referenser	55

Bilagor

Bilaga 1 – Analyserade läkemedel

Bilaga 2 – Rapport Biokol

Bilaga 3 – Analysresultat

Bilaga 4 – Mängder

Bilaga 5 – Analysresultat förberedande försök

Bilaga 6 – Analysresultat pilotförsök

1 Bakgrund

Regeringen fattade år 2018 beslut om bidrag till kommuner för att genomföra förstudier och investeringar för behandling av läkemedelsrester (*Förordning 2018:495 om bidrag för rening av avloppsvatten från läkemedelsrester*). Staten kan tillhandahålla upp till 90 % av kostnaderna för kommunen. Naturvårdsverket beviljade AB Borlänge energi bidrag för att under år 2019 genomföra en förstudie med syfte att klarlägga innehållet av läkemedelsrester i inkommande och utgående avloppsvatten till Borlänge avloppsreningsverk (ARV). Förstudien omfattar också att klarlägga miljömässiga, tekniska och ekonomiska möjligheter som finns för att klara en längre gående reduktion av läkemedelsrester i utgående vatten från anläggningen.

Förekomsten av mikroföroreningar i våra vattendrag är ett miljöproblem som fått allt mer uppmärksamhet de senaste åren. Begreppet mikroföroreningar omfattar en mängd ämnen, däribland läkemedelsrester, pesticider, biocider och flamskyddsmedel.

En stor del av de läkemedel vi använder utsöndras från kroppen efter konsumtion och förs via toaletterna till avloppsreningsverk, varefter de så småningom hamnar i recipienten, vilken för Borlänge ARV är Dalälven. En annan källa till läkemedel i miljön är tillverkning. Eftersom läkemedel är biologiskt aktiva och avsedda att påverka fysiologiska processer i människokroppen finns det risk att de även kan påverka organismer i miljön. Det finns några exempel på detta, och en av de mest studerade effekterna (och tidigt observerade) är störningar av fortplantningen hos fisk orsakad av exponering för kroppsegna hormoner från människa och syntetiskt östrogen, etinylöstradiol som ingår i p-piller (Routledge et al., 1998; Larsson et al., 1999). Ett annat exempel är den dramatiska minskningen av gamar i Indien och Pakistan till följd av exponering för diklofenak (Oaks et al., 2004). Kunskapen om olika läkemedels potential att orsaka skada i miljön, men även målsättningen att minska mikroföroreningar i miljön och därmed bidra till att miljömålet "Giffri miljö" uppfylls, ligger till grund för diskussionerna om införande av reningssteg i avloppsreningsverk som kan avlägsna dessa ämnen.

Innehållet i avloppsvattnet utgörs av många olika substanser med olika koncentrationer, egenskaper och toxicitet vilket gör rening av läkemedelsrester i avloppsvatten komplext (Cimbritz & Mattsson, 2018). De allra flesta avloppsreningsverket har inte en särskild läkemedelsrening i sin nuvarande processtekniska utformning. Likväl sker viss reduktion i reningsverken genom avdrivning till luft, adsorption till partiklar eller genom biologisk nedbrytning (Falås et al., 2012).

1.1 Syfte och mål

Syftet med denna studie är flerfaldigt:

- Att klarlägga innehållet av läkemedelsrester i inkommande avloppsvatten till Borlänge avloppsreningsverk;

- Att utreda och peka på vilka miljömässiga, tekniska och ekonomiska möjligheter som finns för att klara en längre gående reduktion av läkemedelsrester i utgående vatten från anläggningen samt att utvärdera läkemedelsrening;
- Samt att utvärdera läkemedelsrening med hjälp av en magnetiskt aktiverat biokol.

Målet med förstudien är att den ska ge en vägledning om tänkbara teknikval och kostnader för ett eventuellt framtida investeringsprojekt.

1.2 Avgränsningar

Studien avgränsas till att undersöka ett begränsat antal reningstekniker för läkemedelsrening. De mest beprövade reningsteknikerna i dagsläget är ozonering följt av ett biologiskt reningssteg, adsorption med pulveriserat aktivt kol (PAK) eller filtrering med granulerat aktivt kol (GAK). Dessa utreddes på en teoretisk nivå i den här studien.

Försök i laboratorieskala och ett mindre pilotförsök med en ny adsorptiv reningsmetod – magnetiserat aktiverat kol (MAK) – genomfördes i studien. MAK är, som namnet antyder, ett aktiverat kol med magnetiska egenskaper. Kolet aktiveras och pulveriseras vilket gör att dess egenskaper till viss del liknar de hos PAK. MAK tillsätts den vätska som avses att renas (i detta fall kommunalt avloppsvatten) och avskiljs i en magnetisk separator (Hao, 2014). Materialet är en svensk uppfinning som utvecklats vid Stockholm Universitet i samarbete med Biokol Sverige med ekonomiskt stöd av Vinnova (patentnummer WO2014/027953 A1).

I studien görs en jämförelse mellan ozonering, PAK, GAK och MAK. Metoderna beskrivs närmare i avsnitt 2.

1.3 Projektdeltagare

Studien har utförts på uppdrag av AB Borlänge Energi med finansiering från Naturvårdsverket utfärdat enligt *Förordning 2018:495 om bidrag för rening av avloppsvatten från läkemedelsrester*.

Ola Svahn, Högskolan Kristianstad har ansvarat för analysmetodik och utförande av analyser.

Biokol AB har ansvarat för produktutveckling av det magnetiserade aktiverade kolet, laborieförsök genomförande av ett mindre pilotförsök.

Sweco Environment AB har haft en koordinerande roll i projektet och ansvar för denna rapport.

2 Läkemedelsrening

I Sverige har avloppsreningsverkens utsläpp av behandlat avloppsvatten identifierats som den främsta utsläppspunkten av läkemedel till naturen (Falås et al., 2012). Dessutom kommer en del av de läkemedelsrester som fångas upp i slammet till stor del återförs till naturen (Baresel et al., 2015). Läkemedel är generellt utformade och tillverkade för att påverka metaboliska funktioner i kroppen vid låga koncentrationer, och därtill vara motståndskraftiga mot biologisk eller kemisk nedbrytning i t ex mag-tarmkanalen. Detta gör att många läkemedel även är motståndskraftiga mot nedbrytning i avloppsreningsverkens normala processer vars primära syfte är att reducera halterna av organiskt material, kväve, fosfor och partiklar (Baresel et al., 2015). I en studie av Falås et al. (2012) har ett stort antal provtagningar på läkemedel före och efter svenska avloppsreningsverk sammanställts. Studien visar att vissa läkemedel avskiljs helt, t ex ibuprofen och paracetamol, medan andra såsom diklofenak nästan inte reduceras alls.

2.1 Tillgängliga tekniker

För att avlägsna de läkemedel och mikroföroreningar som inte renas i reningsverkens normala processer krävs ytterligare reningsprocesser. De processer som hittills har installerats på reningsverk kan delas in i följande undergrupper:

- Fysikaliska metoder: omvänd osmos, nanofilter, ultrafiltrering
- Adsorptiva och biologiska metoder: aktivt kol (pulver eller granuler)
- Oxidativa metoder följda av ett biologiskt reningssteg: ozon plus biologi
- Kombination av ovanstående metoder

I Sverige har ett par tekniker avseende läkemedelsrening testats i fullskala. Dock är erfarenheterna långt mer omfattande i t ex Tyskland och Schweiz där lagkrav har drivit på utbyggnaden av läkemedelsrening på de kommunala avloppsreningsverken. De mest beprövade teknikerna som används i dagsläget är:

- ozonering följt av ett biologiskt reningssteg;
- adsorption med pulveriserat aktivt kol (PAK);
- eller filtrering genom granulerat aktivt kol (GAK).

Eftersom erfarenheter av fysikaliska processer för läkemedelsrening är mindre omfattande än de övriga ovan nämnda tekniker (Baresel et al., 2017), behandlas dessa inte vidare i denna rapport.

Vid ozonering tillsätts ozon till avloppsvattnet, ofta efter avloppsreningsverkets ordinarie reningssteg. Ozon får reagera med organiska ämnen i en eller flera seriekopplade kontaktankar. Svårnedbrytbara organiska ämnen bryts då ner till mindre beståndsdelar (molekyler med lägre molekyylvikt). Dessa nedbrytningsprodukter kan fortfarande vara toxiska. Nedströms kontaktanken behandlas det ozonerade vattnet i ett biologiskt reningssteg där nedbrytningsprodukterna bryts ned ytterligare. Det efterföljande

biologiska steget är nödvändigt eftersom ozoneringen inte avlägsnar några läkemedel utan omvandlar dem till mer lättnedbrytbara substanser, dock med okänd toxicitet. Den biologiska barriären kan utgöras av ett redan befintligt eller nytt reningssteg, t ex sandfilter, GAK-filter eller en MBBR-reaktor (Baresel et al., 2017). Observera dock att ett filter steg i första hand är ett fysikaliskt barriärsteg, medan en så kallad MBBR-reaktor är en vanlig biologisk reningsmodell, som bör kombineras med en slutlig separation.

Läkemedelsrening med aktivt kol sker hittills antingen med GAK-filter eller PAK. GAK-filter liknar sandfilter som fylls med granulerat aktivt kol. Filtren placeras som ett sista steg i avloppsreningsverket, detta för att förhindra att partiklar eller löst organiskt kol sätter igen porerna. Ett GAK-filter backspolas på samma sätt som ett sandfilter. Den avskiljande mekanismen i ett GAK-filter är både adsorption och biologisk nedbrytning men hur dessa mekanismer interagerar och påverkar varandra är idag inte klarlagt (Baresel et al., 2017).

Läkemedelsrening med PAK skiljer sig mot rening med GAK-filter då den avskiljande mekanismen med PAK endast är adsorption, således en fysikalisk funktion. PAK doseras till renat eller delvis renat avloppsvatten och tillåts reagera med de organiska föroreningarna i avloppsvattnet. Doseringen av PAK kan ske i det biologiska reningssteget och då avlägsnas med bioslammet eller efter biosedimenteringen och avlägsnas i ett efterföljande partikelavskiljande steg, såsom en lamellsedimentering, via en flotation eller med ett sandfiltersteg. Om det senare alternativet implementeras behövs en kontakttank också byggas där det aktiva kolet kan adsorbera läkemedelsrester. En del av det avskilda kolet kan recirkuleras tillbaka till processen (Baresel et al., 2017). För en effektiv retention av partiklar behöver fällningskemikalier användas i de flesta partikelavskiljande steg som används tillsammans med PAK-dosering (Kompetenzzentrum Mikrostoffe.NRW, 2016).

En jämförelse mellan reningsteknikerna redovisas i Tabell 6-1.

2.2 Magnetiserat aktivt kol (MAK)

MAK är ett aktiverat biokol med magnetiska egenskaper. Materialet framställs genom att tillsätta katalysatorer och järnsalter i samband med hydrotermisk förkolning av biomassa. Därefter aktiveras materialet med hjälp av fysikaliska och kemiska processer för att erhålla hög specifik yta ($>2\,000\text{ m}^2/\text{g}$) och hög porvolym ($>1,3\text{ ml/g}$). Vid aktiveringen bäddas magnetiska partiklar ($<3\text{ nm}$) med superparamagnetiska egenskaper in i kolstrukturen. Partiklarnas magnetfält blir likriktade endast i närvaro av externa magnetiska fält vilket ger partikeln hög magnetism och gör materialet lätt att separera från den lösning det tillsätts. MAK har liknande morfologiska egenskaper som PAK (specifik yta, provolym) och tillverkas av förnyelsebara råvaror.

MAK-anläggningar finns inte i full skala i dagsläget. MAK-anläggningar bör placeras nedströms ett konventionellt avloppsreningsverk. MAK-anläggningen utformas med en kontakttank där MAK doseras och blandas med avloppsvattnet. Avloppsvattnet leds vidare till en automatisk magnetseparator där MAK-partiklarna separeras från vattnet. Merparten av MAK-partiklarna ($>95\%$) recirkuleras tillbaka till kontakttanken och

motsvarande del nytt material tillsätts. Det avskilda materialet sänds för destruktion eller uppgradering/regenerering.

I denna studie har MAK som reningsmetod utvärderats genom laboratorie- och bänkttest med syfte att utreda teoretisk avskiljningsgrad och fastställa vissa designkriterier för att kunna korrekt dimensionera och bygga en fullskaleanläggning.

2.3 Läkemedelsrening i Sverige

I Sverige har en handfull kommunala avloppsreningsverk kompletterats med ett avancerat reningssteg för avläsning av mikroföroreningar.

I Simrishamn invigdes en anläggning på Stengårdens reningsverk i maj 2019. Avloppsreningsverket har kompletterats med ett ozoneringssteg och ett efterföljande biologiskt filter som antingen består av ett sandfilter eller ett kolfilter. Målet med anläggningen är att avloppsvattnet ska bli så rent att det kan återföras till grundvattnet (IVL, 2019). I Linköping stod en fullskaleanläggning klar på Nykvarns avloppsreningsverk 2017. Avloppsreningsverket har kompletterats med ett ozoneringssteg som följs av ett biologiskt reningsteg som också reducerar kvävehalten i avloppsvattnet (Svedin, 2017).

Utöver dessa anläggningar har det genomförts ett antal pilot- och fullskaleförsök, varav många huvudsakligen har finansierats med bidrag från Naturvårdsverkets projektfond som stödjer projekt som syftar till läkemedelsrening 2018 – 2020. Naturvårdsverket har beviljat stöd för investeringsprojekt till följande VA-huvudmän: Kristianstads kommun, Lidköpings kommun, Nordvästra Skånes vatten och avlopp AB, Ronneby Miljö och Teknik AB, Simrishamns kommun, Tierps Energi & Miljö AB, Östra Göinge kommun.

2.4 Läkemedelsrening i Europa och världen

Schweiz var först ut i världen med en nationell lagstiftning som medförde en omfattande utbyggnad av avancerade reningssteg på kommunala avloppsreningsverk. Lagstiftningen trädde i kraft 2016 och utbyggnaden beräknas vara genomförd inom en 25-årsperiod. Totalt berörs ungefär 100 av Schweiz 700 reningsverk. Alla reningsverk som tar emot spillvatten från mer än 80 000 personer ska byggas ut, detsamma gäller för ett antal verk som släpper renat avloppsvatten till känsliga recipienter eller dricksvattentäkter (Cimbritz & Mattsson, 2018). I dagsläget (oktober 2019) har tio avloppsreningsverk i Schweiz kompletterats med ett reningssteg för avskiljning av mikroföroreningar. Framförallt har anläggningar med ozon eller PAK byggts. Ytterligare 27 anläggningar är i planeringsfasen eller under konstruktion (Micropoll, 2019). De avloppsreningsverk som kompletteras med ett avancerat reningssteg är dimensionerade för att avskilja 80 % av inkommande mikroföroreningar. Uppföljningen görs på ett par utvalda indikatorsubstanser i enlighet med lagstiftningen (Cimbritz & Mattsson, 2018).

Även om Tyskland inte har genomfört någon nationell lagstiftning har de byggt fler fullskaleanläggningar för avskiljning av mikroföroreningar än Schweiz. De flesta anläggningar återfinns i regionerna Nordrhein-Westfalen och Baden Württemberg och har byggts för att skydda känsliga recipienter och dricksvattentäkter (Kompetenzzentrum Mikrostoffe.NRW, 2016). I Nordrhein-Westfalen har 11 reningsverk uppgraderats med ett

avancerat reningssteg och ytterligare 19 anläggningar är i planeringsfasen (Kompetenzzentrum Mikrostoffe.NRW, 2018).

I Frankrike har ett par avloppsreningsverk uppgraderats med ett reningssteg för avskiljning av mikroföroreningar. Ozon och aktivt kol används på flera anläggningar runt om i världen, framförallt i USA och Japan, men med syftet att återanvända avloppsvattnet, t ex inom jordbruket eller för toalettspolning. I vissa anläggningar renas t o m avloppsvatten till dricksvattenkvalitet med hjälp av aktivt kol (Cimbritz & Mattsson, 2018). Windhoek i Namibia var först ut med detta redan 1968 (Menge, 2016).

3 Anläggningsbeskrivning

Borlänge avloppsreningsverk har tillstånd för och är dimensionerat för att behandla vatten från 60 000 pe. Det gällande tillståndet säger att det behandlade avloppsvattnet som begränsningsvärde inte får överskrida 12 mg BOD₇/l och 0,4 mg P-tot/l beräknat som medelvärde per kalenderkvartal. För parametrarna P-tot och BOD₇ finns även begränsningsvärde i form av flödesviktad årsmängd, dessa är 3,5 ton respektive 100 ton.

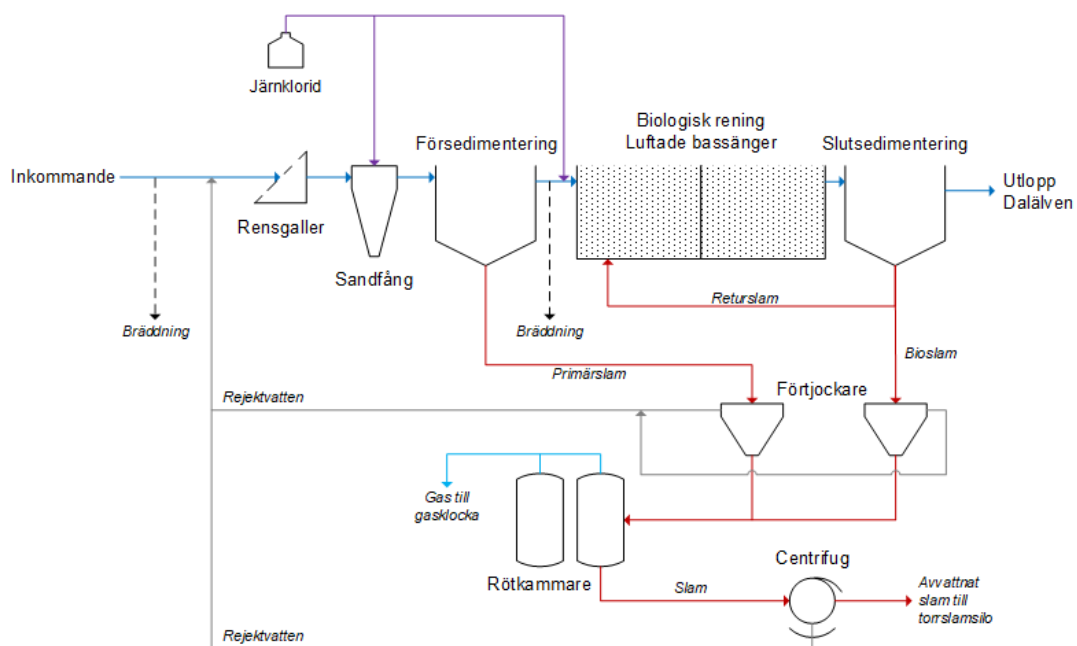
Antalet fysiska personer anslutna till avloppsreningsverket uppgick år 2018 till 47 600 personer. Den industriella belastningen uppskattas till 2 900 pe. Endast mindre industrier är anslutna till avloppsreningsverket. Industrier som miljöprövas har vid behov ett eget avloppsreningsverk. Det sanitära avloppsvattnet från SSAB och Kvarnsvedens Pappersbruk går dock till Borlänge avloppsreningsverk för rening. Lakvatten från Fågelmäyra avfallsanläggning är också anslutet till avloppsreningsverket. AB Borlänge Energi överväger för närvarande att ersätta denna anslutning med en separat reningsanläggning för lakvattnet.

Dimensioneringsgrunderna för Borlänge ARV redovisas i Tabell 3-1.

Tabell 3-1. Dimensioneringsgrunder för Borlänge ARV.

Parameter	Värde	Enhet
Folkmängd	50 000	pe
Folkmängdsekvivalent inkl. industri	60 000	pe
Dimensionerande flöde, Q _{dim}	1 140	m ³ /h
	27 360	m ³ /d
Dimensionerande BOD ₇ in	4 100	kg/d
Dimensionerande P-tot in	137	kg/d

Avloppsvattnet behandlas i tre steg – mekanisk, kemisk och biologisk rening (Figur 3-1.). Den mekaniska reningen består av rensgaller och sandfång samt försedimentering. Den biologiska reningen är en konventionell aktivslamprocess utan längre gående kväverening. Dosering av järnklorid sker som en så kallad tvåpunktsfällning och tillsätts dels i sandfången, dels omedelbart uppströms biosteget. Rejektvatten från förtjockare och centrifug pumpas till inkommande ledning, uppströms rensgallren.



Figur 3-1. Förenklad processbild nuvarande vattenbehandling vid Borlänge ARV.



Figur 3-2. Luftningssteget på Borlänge ARV.

Inkommande och utgående medelflöden, -halter och -mängder åren 2016–2018 redovisas i Tabell 3-2. Belastningen till verket med avseende på BOD₇, P-tot och flöde är långt under de dimensionerande belastningarna. Reduktionen av P-tot och BOD₇ är god. Reningseffekten åren 2016–2018 var i medeltal 97 % med avseende på BOD₇ och 93 % för P-tot. Anläggningen uppfyller de gällande utsläppskraven vad avser P-tot och BOD₇.

Tabell 3-2. Inkommande och utgående medelflöden, -halter och -mängder åren 2016–2018.

	Tillstånd	Inkommande			Utgående			
		2016	2017	2018	2016	2017	2018	
Medeldygnsflo		14 608	12 771	14 055	14 483	12 750	13 800	m ³ /d
Medeltimflo		609	532	586	603	531	577	m ³ /h
BOD ₇	<12	172	201	202	7,0	6,0	6,5	mg/l
		2 513	2 567	2 839	101	77	91	kg/d
P-tot	<0,4	5,2	5,2	5,5	0,40	0,29	0,35	mg/l
		76	66	77	5,8	3,7	4,9	kg/d
N-tot		36	40	42	32	37	38	mg/l
		526	511	584	463	472	534	kg/d
Susp. (SS)					11	8,0	6,8	mg/l
					159	102	96	kg/d

4 Metod

4.1 Provtagning för karaktärisering av avloppsvatten på Borlänge ARV

Ett provtagningsprogram upprättades för att fastställa halter och mängder av läkemedel och övriga parametrar i inkommande och utgående vatten samt i rejektvattnet från centrifug och förtjockare. Tre dygnsprover togs ut på inkommande och utgående vatten samt på rejektvattnet under tre dygn i februari 2019 (5–7 februari). Inkommande och utgående vatten samlades in som flödesproportionella dygnsprover. Inkommande prover uttogs uppströms rensvallarna och utgående prover uttogs efter slutsedimentering. Rejektvattnet från centrifugen samlades in tidsproportionellt. Rejektvattnet ansluter till inkommande ledning, men nedströms inkommande provtagare. Proverna analyserades med avseende på suspenderade ämnen, P-tot, PO₄-P, COD, N-tot, TOC samt läkemedel och ett antal andra ämnen som bedömts relevant ur ett hälso- och miljöperspektiv (se vidare i kapitel 4.2). PO₄-P, COD och N-tot analyserades i både filtrerade och ofiltrerade prover. Vid provtagningsstillfällena mättes även pH och temperatur i vattnet. Mängder i inkommande och utgående vatten samt i rejektvattnet beräknades utifrån flöden och halter.

4.2 Analys av utvalda mikroföroreningar

Läkemedel utgör en stor grupp av ämnen och det finns flera hundra godkända aktiva substanser (APIs) på den svenska marknaden. För att kunna analysera och identifiera läkemedel i miljöprover har en rad olika tekniker och metoder utvecklats vid olika laboratorier (Hernandez-Maldonado & Blaney, 2015). Med åren har allt fler ämnen uppmärksammas, och tillfogats metoderna (Noguera-Oviedo & Aga, 2016). Det är inte ovanligt att en metod kan omfatta analys av upp emot 100 substanser (Petrie et al., 2016). Konsekvensen av dessa så kallade multimetoder blir å ena sidan fler resultat som beskriver förekomsten av läkemedel i miljön, å andra sidan leder de många substanserna som ska analyseras till ökad komplexitet, vilket i sin tur kan orsaka större mätosäkerhet och lägre metodkänslighet. Jämförbarheten mellan olika analyser kan också försvåras om man inte mäter samma ämnen i de olika metoderna.

Behoven av samordnade nationella analyser har på senare år blivit allt tydligare. Läkemedelsverket (LMV), gav 2015 ut rapporten *Miljöindikatorer inom ramen för nationella läkemedelsstrategin* (NLS), vilken utgör ett första steg i den riktningen (Läkemedelsverket, 2015). I rapporten rekommenderas en lista innehållande 22 läkemedel vars koncentration man föreslår ska följas årligen. I rapporten rekommenderas också att denna lista översänds till Naturvårdsverket (NVV) för vidare hantering, samt att mätningar av dessa 22 ämnen bör komplettera de mätningar som NVV redan genomför i miljön. Några av de föreslagna ämnena i rapporten ingår i *Europeiska Kommissionens bevakningslistor, 1 och 2, över ämnen för unionsomfattande övervakning inom vattenpolitikens område (EU) 2015/495* (EU 2015/495; EU 2018/840). EU:s bevakningslista, enligt ramdirektivet om vatten, är den europeiska unionens verktyg för att inhämta övervakningsdata av hög kvalitet om potentiella vattenföroreningar. Under projektperioden befinner vi oss i mätperioden för bevakningslista nr. 2 (EU 2018/840). På

de två bevakningslistorna förekommer en rad olika läkemedel, men också flera bekämpningsmedel, däribland gruppen neonikotinoider. Imidakloprid är ett exempel på en neonikotinoid, som också tas upp i *Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten som en gräns för god vattenstatus* (HVMFS 2013:19). I HVMFS 2013:19 förekommer också de i undersökningen inkluderade ämnena diklofenak, ciprofloxacin och bisfenol A. Vidare ingår poly- och perfluorerade alkylsubstanser (PFAS), som är en grupp högfluorerade ämnen avsedda till impregnering av textilier, samt perfluoroktansulfonsyra (PFOS) som utgör en komponent i brandsläckningsskum. I undersökningen har PFOS och perfluoroktanoat (PFOA) inkluderats, som är två vanligt förekommande PFAS-ämnen i miljön (Richardson & Ternes, 2017).

Bensotriazoler utgör en grupp av ämnen som på senare tid uppmärksammas i miljö(analytiska) sammanhang och betraktas som *contaminants of emerging concern* (Richardson & Ternes, 2017). Bensotriazoler används som korrosionshämmare, tillsatsämne i plast och som UV-skydd. Två bensotriazoler inkluderades 2015 på EUs kandidatförteckning över särskilt farliga ämnen (ECHA, 2019). Ett ämne som står med på kandidatförteckningen omfattas av särskilda krav på information, anmälan och tillstånd enligt Reach-förordningen. I undersökningen har den enklaste formen av bensotriazol inkluderats; CAS 95-14-7.

Totalt kom 32 ämnen att ingå i analyserna, och ämnena representerar en rad olika aspekter såsom varierande koncentrationer i utgående avloppsvatten, de har olika kemiska egenskaper samt relevans ur ett miljö- och hälsoperspektiv, se Bilaga 1.

4.3 Analysteknik och analysmetod av mikroföroreningar

Varje delprov som ingick i undersökningen hade volymen 100 ml, varav 50 ml användes till analys. Provkärlen var av HDPE-typ.

För att analysera läkemedel i vattenprover, vilka dessutom ofta förekommer i låga till mycket låga koncentrationer, krävs särskild provupparbetnings- och analysteknik. Vid provupparbetningen separeras och koncentreras mikroföroreningarna. Vidare avskiljs analysstörande bakgrundsämnen, som t.ex. humus, från provet. Två vanliga provupparbetningstekniker inom miljöanalys är LLE (Liquid Liquid Extraction) och SPE (Solid Phase Extraction). Inom organisk spåranalys av polära till semipolära mikroföroreningar har det närmast blivit standard att använda SPE. När SPE används överförs mikroföroreningarna till en adsorbent som utgörs av en polymer innesluten i en kolonn. Efter extraktionen sköljs adsorbenten i SPE-kolonnen med ett lämpligt organiskt lösningsmedel och analyterna samlas upp i provrör. Därefter indunstas proverna och överförs till särskilda provvialer i väntan på slutanalys. Analys av proverna sker med kromatografi i kombination med masspektrometri, som benämns HPLC-MS/MS eller GC-MS/MS, beroende på om kromatografin äger rum med vätskekolonn (HPLC) eller gaskolonn (GC). I litteraturen förkortas ofta hela analyskedjan SPE-HPLC-MS/MS (EU 2015/495; EU 2018/840).

4.3.1 Provupparbetning

På MoLab (Miljöanalytiskt laboratorium, Högskolan Kristianstad) har särskilt anpassande tekniker för provupparbetning tagits fram. Unika analysmetoder har utvecklats för optimerad analys av polära till semipolära mikroföroreningar baserade på arbeten publicerade i avhandlingen *Tillämpad miljöanalytisk kemi för monitorering och åtgärder av antibiotika- och läkemedelsrester i Vattenriket*, Svahn 2016 (Svahn, 2016).

Den särskilda provupparbetningsteknik som har utvecklats och används möjliggör analys i hela vattenprovet, utan filtrering genom ett 0,45 µm filter som annars är brukligt, men inte önskvärt (Svahn & Björklund, 2019a). En viktig komponent i den utvecklade tekniken utgörs av ett sandfilter som placeras i SPE-kolonnen, och som sedan följer med genom hela analyskedjan. På EU:s bevakningslista anges att "För att säkerställa jämförbara resultat från olika medlemsstater ska alla ämnen övervakas i hela vattenprover." (EU 2015/495). Även i HVMFS 2013:19 nämns totala koncentrationer i hela vattenprover för de aktuella ämnena. Metoden som innefattar analys av flertalet av de ingående mikroföroreningarna i undersökningen, och som bygger på tekniken ovan, publicerades nyligen i sin helhet i arbetet *High Flow-Rate Sample Loading in Large Volume Whole Water Organic Trace Analysis Using Positive Pressure and Finely Ground Sand as a SPE-Column In-Line* (Svahn & Björklund, 2019b).

4.3.2 Slutanalys UPLC MS/MS

Som tidigare nämnts riskerar så kallade multimetoder som utvecklas för slutanalysen i HPLC-MS/MS att bli föremål för en rad analytiska kompromisser eftersom de måste hantera ett stort antal substanser med stora kemiska olikheter. En stor del av kompromissen hamnar i kromatografidelen (HPLC) när endast en metod och kolonn används, nästan uteslutande utförd med hjälp av en sur buffert (Hernandez-Maldonado & Blaney, 2015; Petrie et al., 2016). För att reducera inslaget av kompromiss är MoLabs UPLC-MS/MS-metod istället baserad på tre individuella kromatografiska metoder, som var och en har sin kolonn kopplad till; en sur, en basisk och en neutral metod. Under metodutvecklingen utvärderas varje förening med avseende på kromatografiska förhållanden och masspektrometrisk optimering. Strategin utnyttjar bättre den fulla potentialen i ett UHPLC-ESI-MS/MS-system, och blir därmed bättre anpassat för att täcka in föreningarnas kemiska olikheter, vilket minimerar antalet kompromisser och bidrar till mer robusta och mer flexibla metoder samt högre analytisk känslighet.

Varje prov injiceras tre gånger (1 + 1 + 10 µl) och den totala analys tiden är 6,5 + 6,5 + 8 = 21 min, inklusive tvätt av systemet och ekvibrering av kolonnen mellan individuella injektioner. Analysmetoden för UPLC MS/MS-delen finns publicerad i arbetet "Increased electrospray ionization intensities and expanded chromatographic possibilities for emerging contaminants using mobile phases of different pH" (Svahn & Björklund, 2016). Metoderna är validerade enligt standardmetoden, 1694, publicerad 2007 av det Amerikanska Naturvårdsverket (United States Environmental Protection Agency, US EPA), *Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/ MS/MS* (EPA, 2007). Varje ämnes kvantifieringsgräns presenteras i Bilaga 1.

12 (57)

RAPPORT
2020-01-30
SLUTRAPPORT
FÖRSTUDIE LÄKEMEDELSRENING BE

4.4 Förberedande försök för utvärdering av MAK

Metodbeskrivningen i denna del baseras på den bilagda rapporten från Biokol (Bilaga 2).

Försök genomfördes i laboratorieskala för att utvärdera adsorptionsförmågan hos både MAK och kommersiellt tillgängligt PAK. Avloppsvatten behandlat på Borlänge ARV samlades in som stickprover (totalt 10 l) och analyserades med avseende på de 32 utvalda ämnena (se kapitel 4.2) enligt metoder beskrivna i kapitel 4.3. 50 ml vatten blandades med MAK respektive PAK i separata bägare. Koncentrationen av aktiverat kol var 100 mg/l i respektive bägare. Bägarna skakades i 60 min i rumstemperatur. MAK-partiklarna separerades från lösningen med hjälp av en liten magnet (kylskåpsmodell). PAK-partiklarna filtrerades bort i ett sandfilter. Koncentrationen av läkemedel i vattnet analyserades efter detta enligt metoder beskrivna i kapitel 4.3. Reduktionsgraden beräknades enligt nedanstående ekvation:

$$\text{Reduktionsgrad (\%)} = \frac{\text{Konc. inkommande} - \text{konc. utgående}}{\text{Konc. inkommande}} \times 100$$

Vidare genomfördes optimeringsförsök för att optimera kontakttid och dos av MAK. Dos-respons-experiment genomfördes med MAK-koncentrationer på 25, 50 respektive 100 mg MAK/l. Kontakttiden var 60 min. För att optimera kontakttiden hölls koncentrationen konstant medan kontakttiden varierade mellan 15, 30 och 60 min. Vatten erhöles i två omgångar. Den första omgången (april) bedömdes visuellt ha låg susphalt medan den andra omgången (augusti) bedömdes ha högre susphalt. Därför filtrerades vattnet från den andra omgången innan experimenten påbörjades. Detta gjordes med filtrerpapper med porstorlek 0,45 µm.

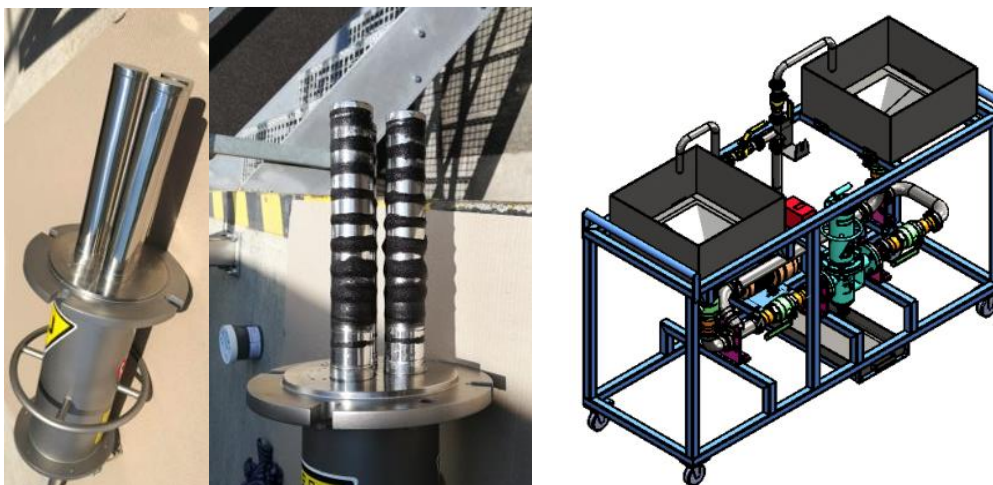
4.5 Pilotförsök MAK

Pilotförsöket genomfördes under november 2019. Metodbeskrivningen i denna del baseras på den bilagda rapporten från Biokol (Bilaga 2).

En småskalig pilotanläggning (Figur 4-1) hyrdes från Magsy s.r.o. i Tjeckien och ställdes upp på IVL:s forskningsanläggning Hammarby Sjöstadsvärk. Pilotanläggningen bestod av två kärl på 100 liter, en pump och en magnetisk avskiljare. Det ena kärlet användes som kontakttank där avloppsvatten och MAK blandades. Vattnet pumpades över till det andra kärlet där MAK extraherades med hjälp av den magnetiska separatoren.

Utgående avloppsvatten från Borlänge ARV (1 m³) samlades in och transporterades till Hammarby Sjöstadsvärk. Avloppsvattnet förvarades i en IBC-tank. Proverna filtrerades inte innan försöken.

Det genomfördes inledande tester för att testa pilotutrustningen. Vid dessa försök användes en kontakttid på 30 min och en MAK-dos på 100 mg MAK/l. Efter de förberedande försöken konstaterades det att 60 min torde vara en lämplig kontakttid samt att vattnet i IBC-tanken behövde omrörning innan avtappning. En starkare cirkulationspump införskaffades för effektiv omrörning av vattnet efter tillsats av MAK.



Figur 4-1. T.v. Magnetisk separator före och efter extraktion av MAK, © Biokol Sverige AB.
T.h. Ritning av pilotanläggningen, © Magsy s.r.o.

Syftet med pilotförsöket var att undersöka livslängden hos MAK och möjligheter till recirkulation av MAK. Totalt behandlades 150 l avloppsvatten från Borlänge ARV. Vattnet behandlades satsvis med 30 l åt gången (fem satser/körningar). Det tillsattes 100 mg MAK/l (3 g MAK) initialt. MAK extraherades och återanvändes, inget nytt MAK tillsattes under försökets gång. Kontakttiden för varje sats var 60 min. Vattnet analyserades efter den första, tredje respektive femte körningen.

Vattnet i IBC-tanken omblandades vid varje nytt uttag av avloppsvatten från IBC-tanken. pH mättes och en visuell bedömning av vattnets färg gjordes före och efter avslutad behandling.

4.6 Recipientbedömning

För att bedöma om koncentrationerna av substanserna i recipienten Dalälven utanför Borlänge ARV kan påverka organismerna i miljön gjordes en miljöriskbedömning genom att jämföra den beräknade koncentrationen av läkemedlen (*Predicted Environmental Concentration* – PEC) med den koncentration av läkemedlen som inte förväntas ha någon negativ effekt på organismerna i recipienten (*Predicted No Effect Concentration* – PNEC). Om kvoten PEC/PNEC är större än 1 föreligger en risk att organismerna kan skadas av läkemedlen i recipienten. Fokus i undersökningen är de analyserade läkemedlen, men även övriga sex substanser som analyserades (se kapitel 4.2) finns med i miljöriskbedömningen.

PEC baseras på utgående läkemedelskoncentrationer från Borlänge ARV och beräknades både vid låg- och medelvattenflöde. Utspädningen har beräknats till drygt 1 500 gånger vid medelvattenflöde och drygt 500 gånger vid lågvattenflöde. Dessa siffror är i sin tur baserade på Dalälvens medelvattenflöde på 300 m³/s och lågvattenflöde på 104 m³/s vid utsläppspunkten (SMHI, 2019) samt det renade avloppsvattnets uppskattade framtida medelflöde på 17 000 m³/dygn. Observera att historiska

medelflöden (2016 – 2018) har varit väsentligt lägre (12 700 – 14 700 m³/d) vilket innebär att bedömningen är gjord konservativt. Jämförbara momentana utgående avloppsflöden från Borlänge ARV mellan 0,17 och 0,20 m³/s under dessa år.

PNEC baseras på miljöinformation om substanserna, mestadels inhämtad från www.fass.se. Även årsmedelvärden och maximal tillåten koncentration (bedömningsgrunder för "God status" avseende klassificering för kemisk ytvattenstatus) är angivna i den mån informationen finns tillgänglig (HVMFS 2013:19).

Länsstyrelsen i Dalarna har genomfört provtagningar av vissa av substanserna i det aktuella området. I den mån det varit möjligt har den informationen tagits med i recipientbedömningen.

5 Resultat

5.1 Karaktärisering av avloppsvatten vid Borlänge ARV

Tabell 5-1 visar inkommande flöde och analysresultat för de tre dygn som prover uttogs. I tabellen redovisas även medelvärden från år 2016–2018. Inkommande fosfor- och kvävehalter var vid de tre provtagningsdagarna högre än medelvärdena. Detta sammanhänger med observerade förhållandevis låga flöden dessa tre dygn, jämför flödesmedelvärden för åren 2016–2018.

Tabell 5-1. Inkommande flöde och analysresultat på inkommande vatten till Borlänge ARV under 5–7 feb 2019. Medelvärden från år 2016–2018 redovisas för jämförelse.

	Halter (mg/l)				Mängder (kg/d)			
	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	Medel 2016-2018	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	Medel 2016-2018
Susp. (SS)	397	350	345		3 865	3 463	3 607	
PO ₄ -P, filtr.	3,4	3,8	3,6		33	37	37	
PO ₄ -P	4,4	4,4	4,3		43	43	45	
Tot-P	6,4	7,0	6,5	5,3	63	69	68	73
COD, filtr.	145	145	130		1 412	1 435	1 359	
COD	633	597	614		6 163	5 907	6 419	
N, filtr.	24	32	35		233	314	370	
Tot-N	58	55	63	39	564	539	662	540
TOC	159	152	181		1 548	1 504	1 892	
Flöde (m ³ /d)	9 736	9 894	10 454	13 811				
pH	7,9	8,0	8,0					
Temp (°C)	14	14	13					

I Tabell 5-2 visas utgående flöde, halter och mängder för de tre dygn som prover togs ut. I tabellen visas även medelvärden från år 2016–2018 som jämförelse. Susphalten och dygnsflödet var något lägre under provtagningsdagarna i jämförelse med medelvärdena från år 2016–2018. Kvävehalten var högre än normalt.

Tabell 5-2. Utgående flöde och analysresultat på utgående vatten från Borlänge ARV under 5–7 feb 2019. Medelvärden från år 2016–2018 redovisas för jämförelse.

	Halter (mg/l)				Mängder (kg/d)			
	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	Medel 2016-2018	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	Medel 2016-2018
Susp. (SS)	6,1	6,2	7,3	8,6	60	61	77	119
PO ₄ -P, filtr.	0,14	0,15	0,18		1,3	1,5	1,9	
PO ₄ -P	0,20	0,22	0,23		2,0	2,1	2,4	
Tot-P	0,34	0,34	0,39	0,35	3,3	3,4	4,1	4,8
COD, filtr.	42	42	45		409	411	467	
COD	51	49	50		500	485	521	
N, filtr.	46	43	45		445	429	475	
Tot-N	51	53	57	36	492	519	599	490
TOC	15	14	15		147	142	156	
Flöde (m ³ /d)	9 736	9 894	10 454	13 678				
pH	7,6	7,6	7,6					
Temp (°C)	14	14	14					

Tabell 5-3 visar halter och mängder i rejecktvattnet från de tre prover som togs ut under februari.

Tabell 5-3. Flöde och analysresultat på rejecktvattnet från centrifugen under 5–7 feb 2019.

	Halter (mg/l)			Mängder (kg/d)		
	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07
Susp. (SS)	151	147	205	19	18	25
PO ₄ -P, filtr.	10	7,3	7,5	1,2	0,90	0,93
PO ₄ -P	17	15	16	2,1	1,8	1,9
Tot-P	19	18	19	2,4	2,3	2,3
COD, filtr.	386	324	367	47	40	45
COD	881	845	892	108	104	110
N, filtr.	927	876	903	114	108	111
Tot-N	939	896	983	115	110	121
TOC	275	246	283	34	30	35
Flöde (m ³ /d)	123	123	123			
pH	7,8	7,8	7,8			
Temp (°C)	30	30	30			

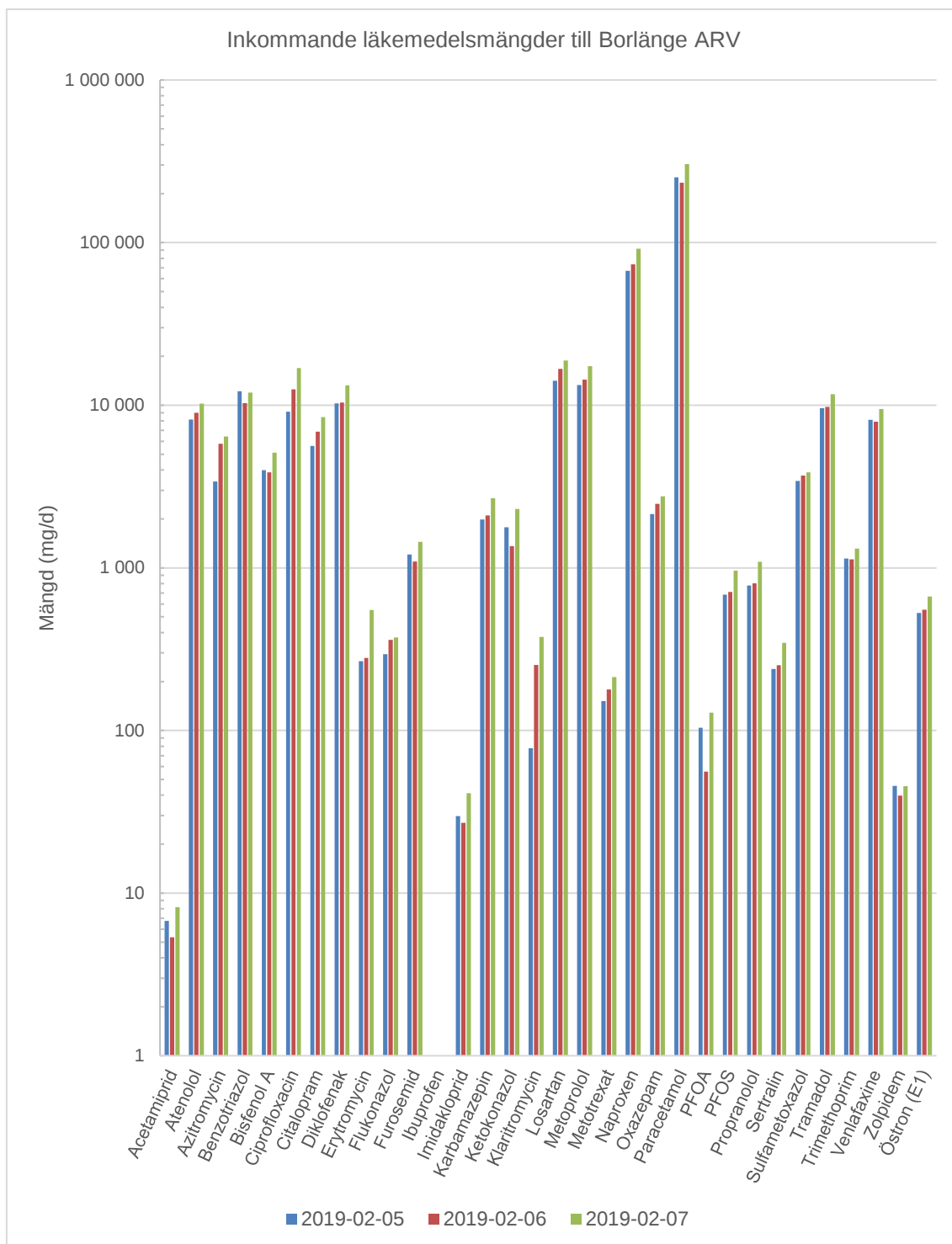
5.2 Läkemedelsmängder vid Borlänge ARV

I Figur 5-1 och Figur 5-2 redovisas beräknade mängder av de analyserade substanserna som medelvärde (baserat på tre prover) av inkommande respektive utgående mängder per dygn (mg/dygn) baserat på analysresultat (Bilaga 3 och 4) och dygnsflöden (Tabell 5-3). Notera att skalan i Figur 5-1 och Figur 5-2 är logaritmisk. Uppmätta koncentrationer för de olika substanserna återfanns i intervallet låga ng/l, ex. zolpidem 4 ng/l, till mycket höga ex. paracetamol 26 000 ng/l, i inkommande avloppsvatten. Provkampanjens analysresultat, som utgjordes av tre efterföljande dagar i februari (2019-02-05 - 2019-02-07) visade generellt samstämmiga värden för de individuella substanserna.

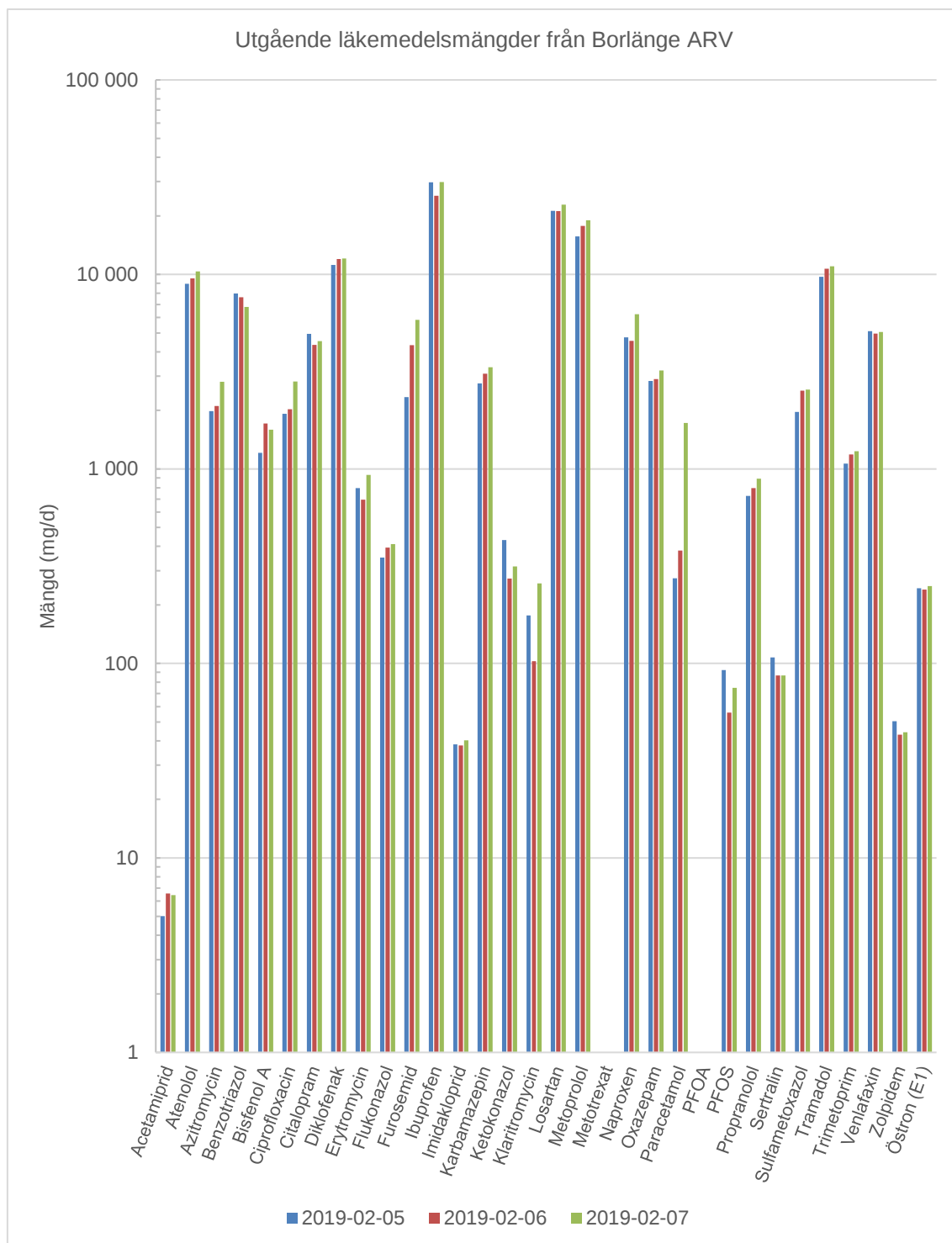
De smärtstillande preparaten, paracetamol, naproxen och ibuprofen (på grund av analysosäkerhet specifikt förknippad med ibuprofen och inkommande analysvatten redovisas ej dessa värden), som samtliga är receptfria läkemedel, förekom i störst mängd i inkommande avloppsvatten till avloppsreningsverket. Översatt till kg/år, inkommer ca 95 paracetamol respektive 28 kg naproxen. Diklofenak, som också är ett receptfritt smärtstillande läkemedel, noteras för ca 4 kg/år.

Hjärtmedicinerna atenolol och metoprolol samt värkmedicinen tramadol uppvisade halter i nivå med diklofenak. Samtliga antibiotika som analyserades, amoxicillin undantaget, kunde detekteras och kvantifieras i inkommande avloppsvatten. Av de ämnen som inte är läkemedel återfanns benzotriazol i högst halt följt av bisfenol A och PFOS. Noterbart är att neonikotinoiden och bekämpningsmedlet imidakloprid återfanns i kvantifierbara halter i både inkommande (3,2 ng/l) och i utgående avloppsvatten (3,9 ng/l). Situationen är inte unik för Borlänge. Sadaria et al. (2017) undersökte imidakloprids förekomst i inkommande och utgående avloppsvatten i 8 avloppsreningsverk i San Francisco och fann halter mellan 58,1–306,1 ng/l i inkommande avloppsvatten och mellan 83,8–305,2 ng/l i utgående avloppsvatten. En undersökning av potentiella källor tydde på att lopp- och fästingprodukter för husdjur var den primära källan. Exemplet visar att antropogena ämnen som inte direkt förknippas med avloppsavfall indirekt når reningsverken. Samma resonemang är giltigt för exempelvis PFOS (Figur 5-1).

I utgående avloppsvatten är fortfarande de smärtstillande preparaten mest förekommande, men nu vid kraftigt reducerade nivåer (Tabell 5-4). Andra ämnen passerar reningsverket närmast opåverkade, som atenolol, diklofenak och tramadol. En beräkning av dessa tre ämnens årliga belastning från reningsverket till recipienten ger; atenol ca 3,5 kg, diklofenak ca 4,3 kg och tramadol ca 3,8 kg, för att nämna några exempel.



Figur 5-1. Inkommande läkemedelsmängder från Borlänge ARV i mg/d. På grund av analysosäkerhet specifikt förknippad med ibuprofen och inkommande analysvatten redovisas ej dessa värden.

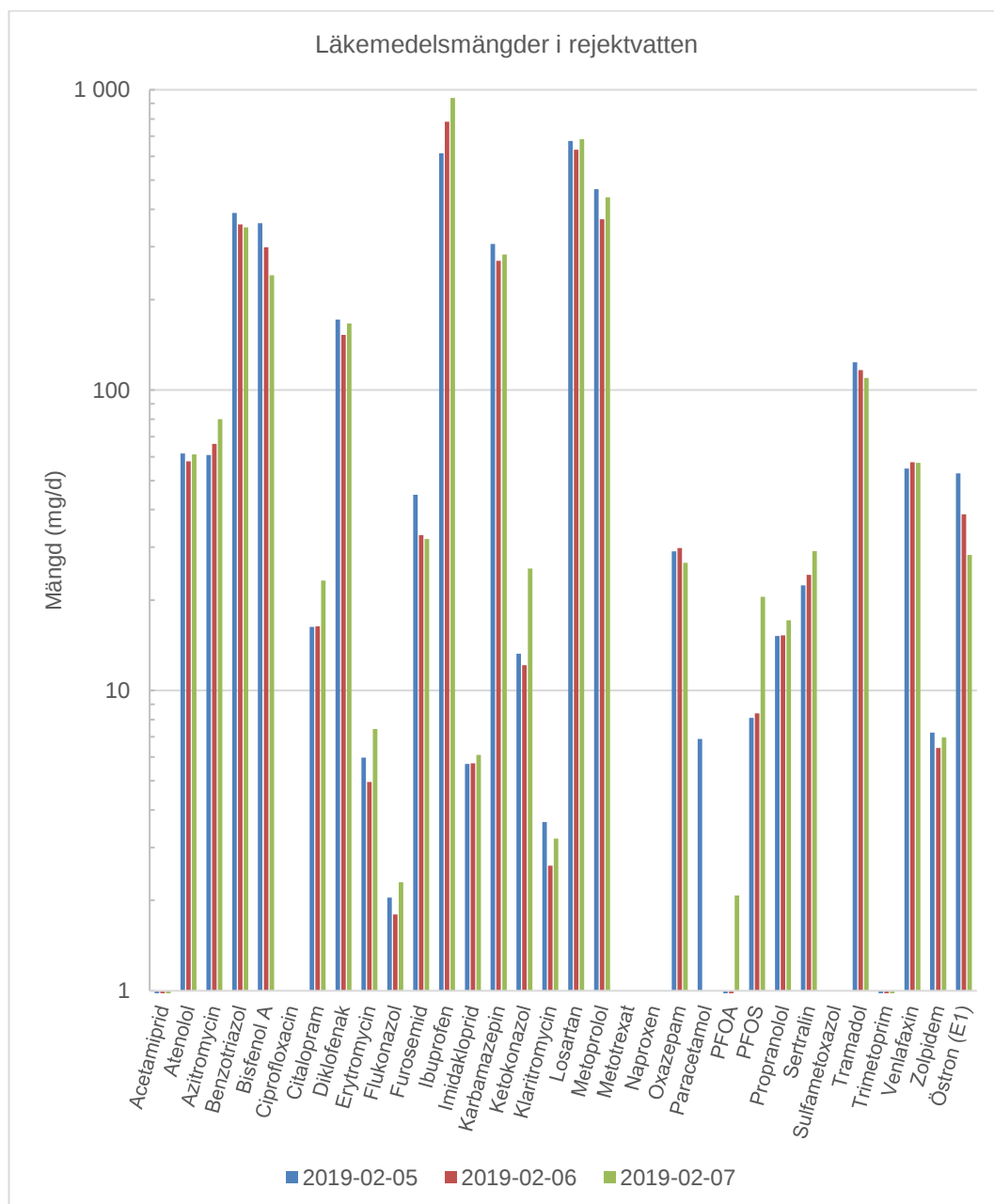


Figur 5-2. Utgående läkemedelsmängder från Borlänge ARV i mg/d.

20 (57)

RAPPORT
2020-01-30
SLUTRAPPORT
FÖRSTUDIE LÄKEMEDELSRENING BE

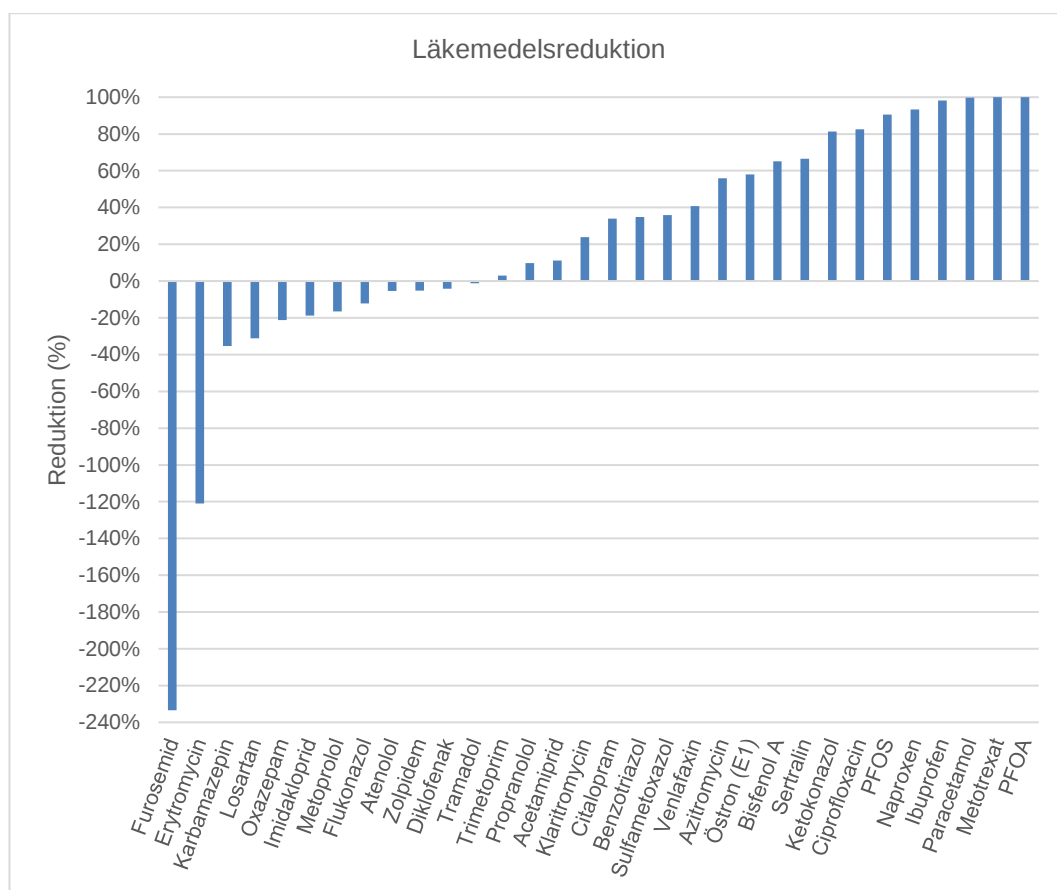
Läkemedelsmängden i rejecktvattnet analyserades. Resultaten visas i Figur 5-3. Inom ramen för projektet i Borlänge analyserades också rejecktvattnet från förtjockare och centrifug. Betydande halter av benzotriazol, diklofenak, karbamazepin, losartan, metoprolol, tramadol, bisfenol A och östrogen (sett till inkommande nivåer) återfanns i denna fraktion av avloppsvatten (Figur 5-3). Andra ämnen passerar, som tidigare nämnts, närmast opåverkade, med en reduktionsgrad <20 %, vilket gäller för 15 ämnen.



Figur 5-3. Läkemedelsmängder i rejecktvattnet i mg/d.

Det sker viss nedbrytning av läkemedel i reningsverket. Reduktionsgraden (medel över de tre provtagningsdygnen) för de analyserade läkemedlen redovisas i Figur 5-4. 17 av de undersökta ämnena uppvisade en reduktionsgrad >20 %. 8 ämnen, hit hör t.ex. naproxen och paracetamol, reducerades med mer än 80 % vilket är den nivå som Schweiz angivit i sin lagstiftning från år 2016 gällande avancerad rening. Reduktionen av läkemedel kan ha olika orsaker. I vissa fall sker nedbrytning, eller transformation, av läkemedlen i reningsverket. Andra ämnen binder i hög utsträckning in till slammet. Citalopram, ketokonazol och cirpofloxacin extraherades i betydande mängder ur avvattnat avloppsslam i ett arbete av Svahn & Björklund (2019).

I en del fall är halten i utgående vatten större än i inkommande vatten till avloppsreningsverket, dvs. reduktionsgraden är negativ. Det kan bero på att föreningarna i inloppet till stor del förekommer i konjugerad form och att de därför inte syns i analysen. I avloppsreningsverket spjälkas konjugatet och ursprungssubstansen hittas igen i utgående vatten. Det kan också bero på att ämnet anländer reningsverket partikelbundet, och som under reningsprocessen frisätts till vattenfasen. En tredje möjlig orsak är att den inkommande koncentrationen av ämnet till reningsverket underskattas på grund av den komplicerade provmatris som ett inkommande avloppsvatten utgör.



Figur 5-4. Procentuell reduktion av läkemedel i anläggningen.

22 (57)

RAPPORT
2020-01-30
SLUTRAPPORT
FÖRSTUDIE LÄKEMEDELSRENING BE

5.3 Jämförelse av utgående läkemedelshalter från Borlänge ARV, Sverige och Europa

I Tabell 5-4. Utgående halter från Borlänge ARV (medelvärde från de tre provtagningarna 2019-02-05 - 2019-02-07) tillsammans med utgående halter från ett antal reningsverk i Sverige och i Europa. visas utgående halter från Borlänge ARV (medelvärde från de tre provtagningarna 2019-02-05 - 2019-02-07) tillsammans med uppmätta utgående halter från ett antal reningsverk i Sverige och i Europa. Data på utgående halter från reningsverken i Sverige och Europa har hämtats från Umelt Bundesamt (2019-12-13). Analyserna visar mycket god samstämmighet med dessa båda referenser. Endast två substanser sticker ut – losartan och paracetamol. Koncentrationen losartan är betydligt högre i det utgående vattnet från Borlänge ARV, medan halterna av paracetamol är betydligt lägre. Losartan är ett läkemedel mot högt blodtryck. I en nyligen genomförd undersökning kallad LUSKA (*Läkemedelsutsläpp från Skånska Avloppsreningsverk*) där utsläppen av 22 läkemedel och antibiotika från 8 skånska avloppsreningsverk analyserades, varierade koncentrationen losartan mellan 83–921 ng/l (Svahn & Björklund, 2017). Upprepade analyser skulle ge svar på om skillnaderna är tillfälliga.

Tabell 5-4. Utgående halter från Borlänge ARV (medelvärde från de tre provtagningarna 2019-02-05 - 2019-02-07) tillsammans med utgående halter från ett antal reningsverk i Sverige och i Europa.

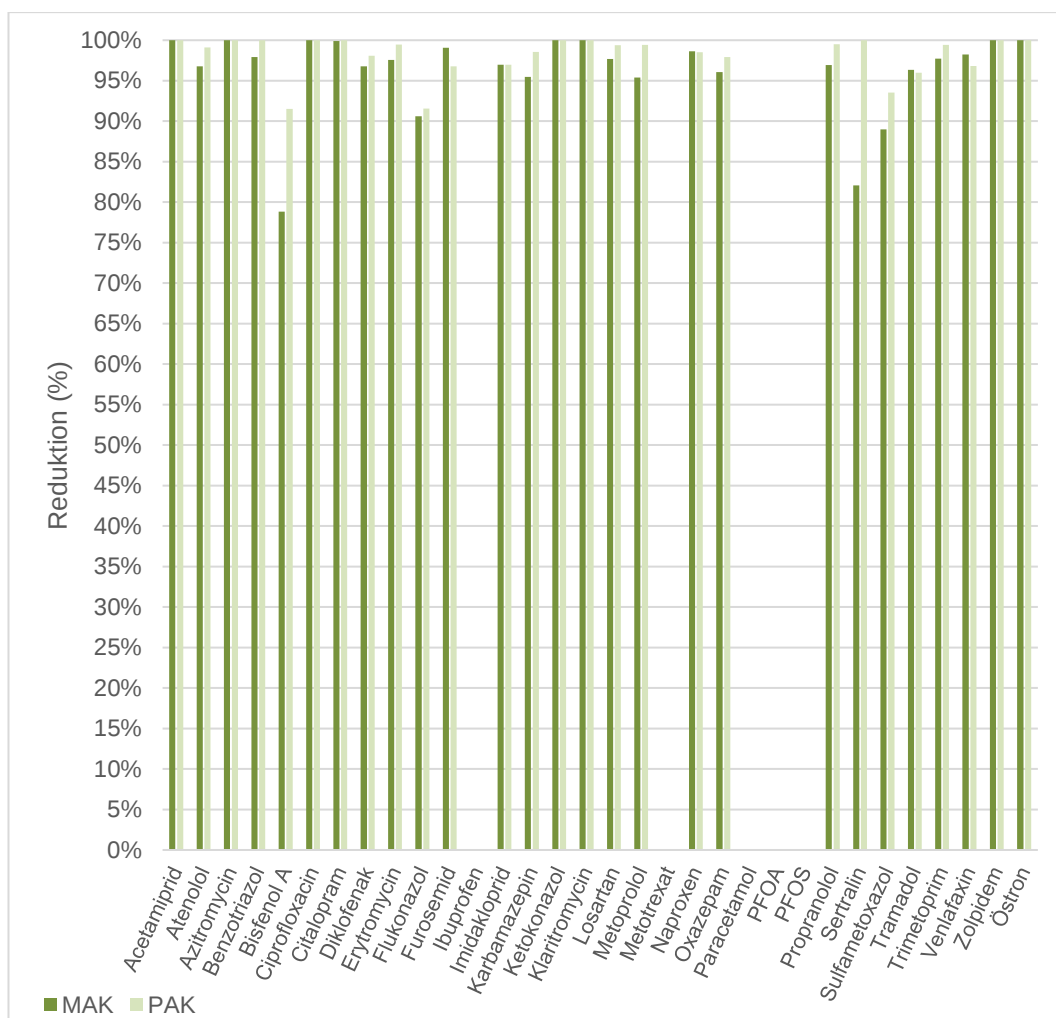
Substans	Borlänge ARV		Reningsverk Sverige		Reningsverk Europa	
	Antal	Medel (ng/l)	Antal	Medel (ng/l)	Antal	Medel (ng/l)
Acetamidiprid	3	0,598	0	-	0	-
Atenolol	3	958	38	739	235	905
Azitromycin	3	228	24	7,89	112	241
Bensotriazol	3	747	0	-	0	-
Bisfenol A	3	150	0	-	0	-
Ciprofloxacin	3	224	33	30,5	229	601
Citalopram	3	461	39	116	191	76
Diklofenak	3	1 172	56	400	637	1 104
Erytromycin	3	80,3	11	201	189	413
Flukonazol	3	38,4	34	97,9	124	104
Furosemid	3	412	19	763	154	849
Ibuprofen	3	2 825	47	765	585	2 522
Imidaklopid	3	3,87	0	-	0	-
Karbamazepin	3	305	49	540	571	1 241
Ketokonazol	3	34,0	29	12,1	46	62,3
Klaritromycin	3	17,7	18	63,7	199	284
Losartan	3	2 167	6	194	36	205
Metoprolol	3	1 743	41	1 138	268	813
Metotrexat	3	n.d	0	-	7	0,857
Naproxen	3	515	46	830	509	806
Oxazepam	3	297	43	367	189	280
Paracetamol	3	77,1	18	2 112	232	4 643
PFOA	3	<LOQ	0	-	0	-
PFOS	3	7,44	0	-	0	-
Propranolol	3	80,1	11	84,4	206	181
Sertralin	3	9,36	35	9,18	153	4,25
Sulfametoxazol	3	234	43	83,7	476	343
Tramadol	3	1 044	37	645	141	505
Trimetoprim	3	116	36	236	336	276
Venlafaxin	3	504	28	184	221	183
Zolpidem	3	4,58	34	4,21	126	2,14
Östron (E1)	3	24,4	9	13,7	210	50,3

5.4 Förberedande försök för utvärdering av MAK

Resultaten i denna del baseras på den bilagda rapporten från Biokol (Bilaga 2).

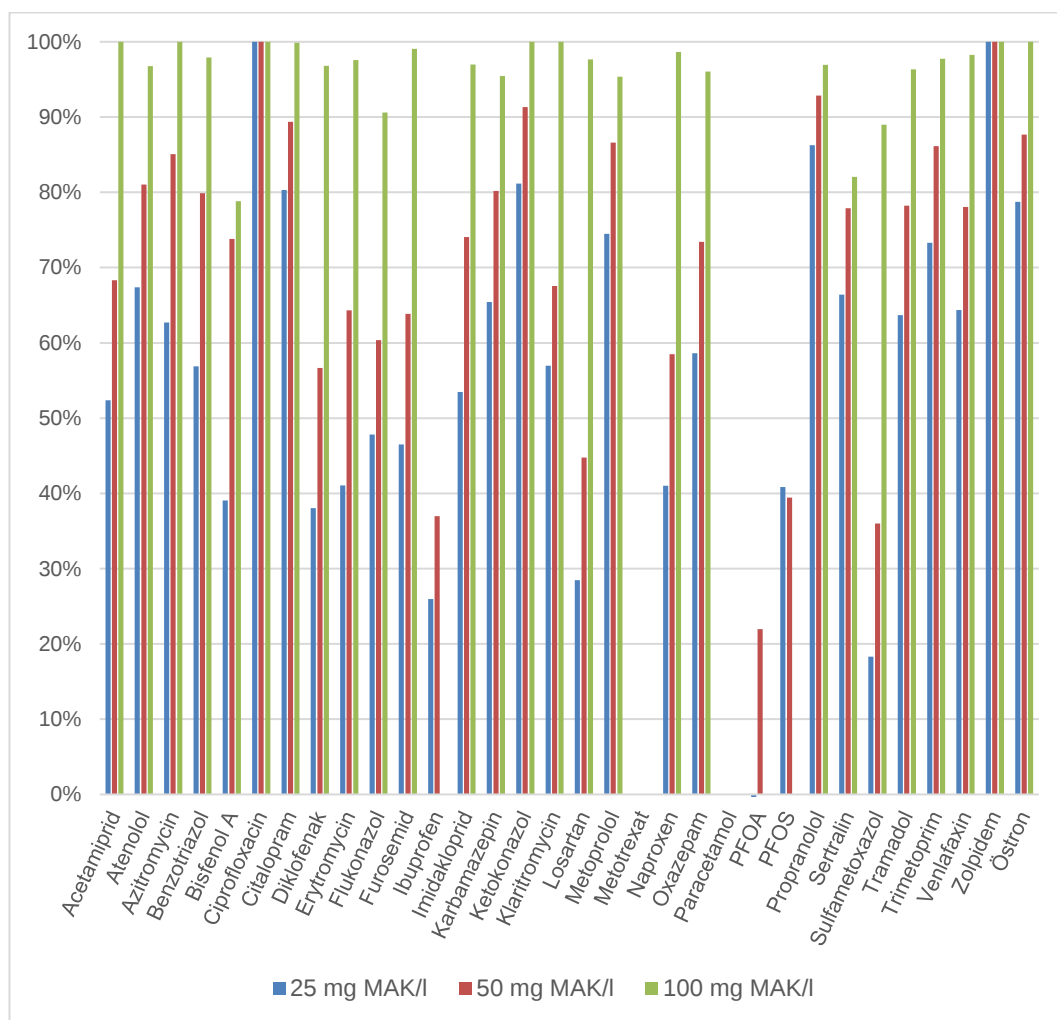
Fullständiga resultat redovisas i Bilaga 5.

I de förberedande försöken undersöktes adsorptionsförmågan hos PAK och MAK. Doser på 100 mg/l användes. Adsorptionsförmågan var hög för både PAK och MAK. Av de 32 analyserade ämnena reducerades flertalet ämnen med mer än 95 % i försöket med MAK. Motsvarande resultat erhöles även för PAK (Figur 5-5.). Reduktionsgraden var något högre för PAK men skillnaden mellan de två teknikerna var generellt liten. I MAK-försöket var det tre ämnen, sulfametoxazol, sertralin och bisfenol-A, där reduktionsgraden var betydligt lägre än i PAK-försöken. Metotrexat, paracetamol, ibuprofen, PFOA och PFOS var inte detekterbara i avloppsvattnet från Borlänge ARV varför reduktionsförmågan inte har kunnat bestämmas.



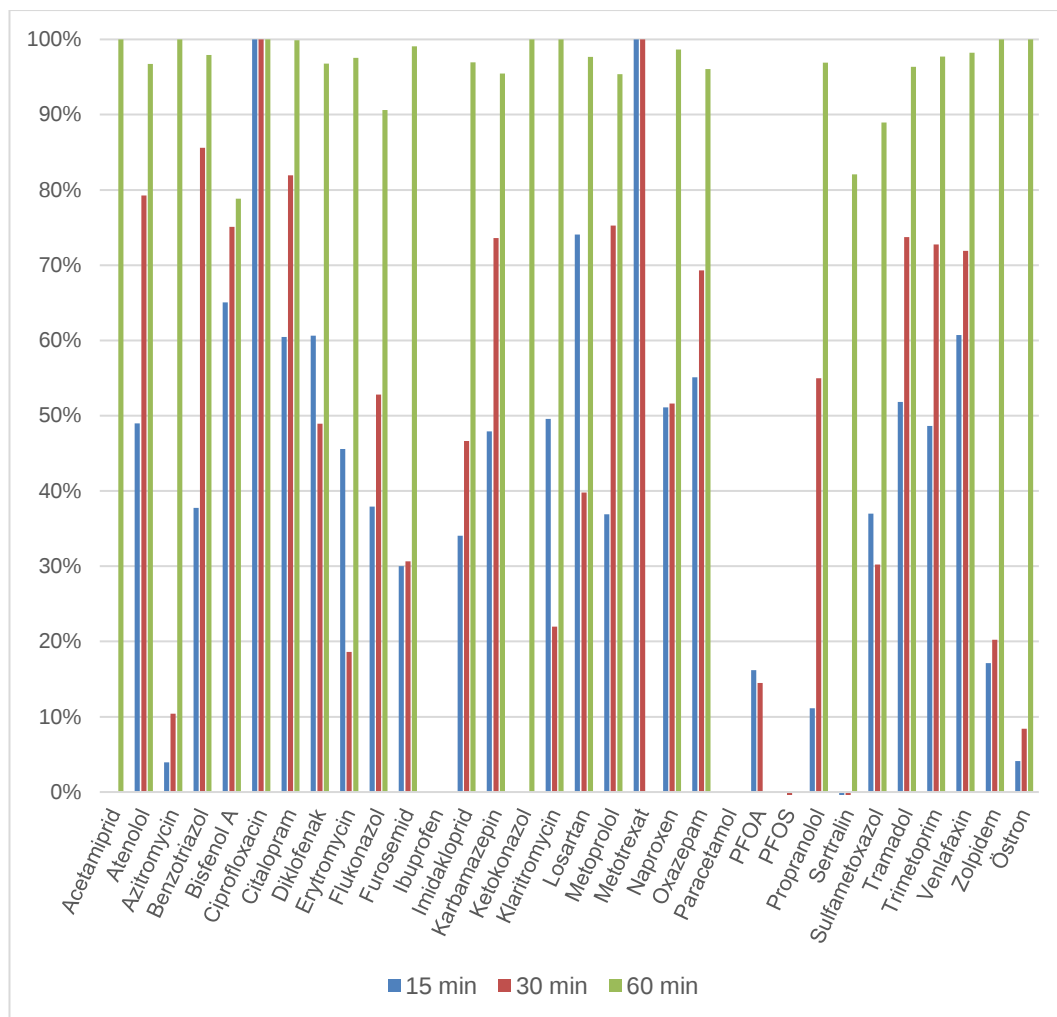
Figur 5-5. Reduktionsgrad för de 32 analyserade ämnena utifrån de förberedande försöken med MAK och PAK. Avloppsvattnet analyserades 2019-06-05.

Under optimeringsförsöken utvärderades olika MAK-koncentrationer och kontakttider. Reduktionsgraden ökade med ökad MAK-koncentration (Figur 5-6). Ibuprofen, PFOS och PFOA är detekterbart vid de låga MAK-koncentrationerna men inte vid 100 mg MAK/l. Det kan förklaras av att två olika vattenprover användes vid de tre experimenten. Det första försöket (100 mg MAK/l) genomfördes 2019-06-05. De två andra experimenten genomfördes 2019-09-10 (provet togs ut från Borlänge ARV 2019-09-09). Vid detta tillfälle filtrerades avloppsvattnet innan försöken påbörjades eftersom susphalten visuellt bedömdes vara hög. Susphalten mättes inte vid den aktuella provtagningsdagen men den var 7,3 och 7,1 mg/l under två intilliggande dagar under samma vecka (jämför med medelvärdet 8,6 mg/l under åren 2016–2018). Det är möjligt att susphalten var högre än så under provtagningsdagen. Sammansättningen i det utgående vattnet från Borlänge ARV varierar vilket kan påverka reduktionsgraden.



Figur 5-6. Reduktionsgrad vid olika MAK-koncentrationer.

Reduktionsgraden påverkas även av kontakttiden. Längre kontakttid ger större reduktion (Figur 5-7). Även i detta försök användes två olika vattenprover och försöken genomfördes vid två olika tillfällen. Försöket med kontakttid 60 min genomfördes 2019-06-05. De två andra experimenten genomfördes 2019-09-10.



Figur 5-7. Reduktionsgrad vid olika kontaktider.

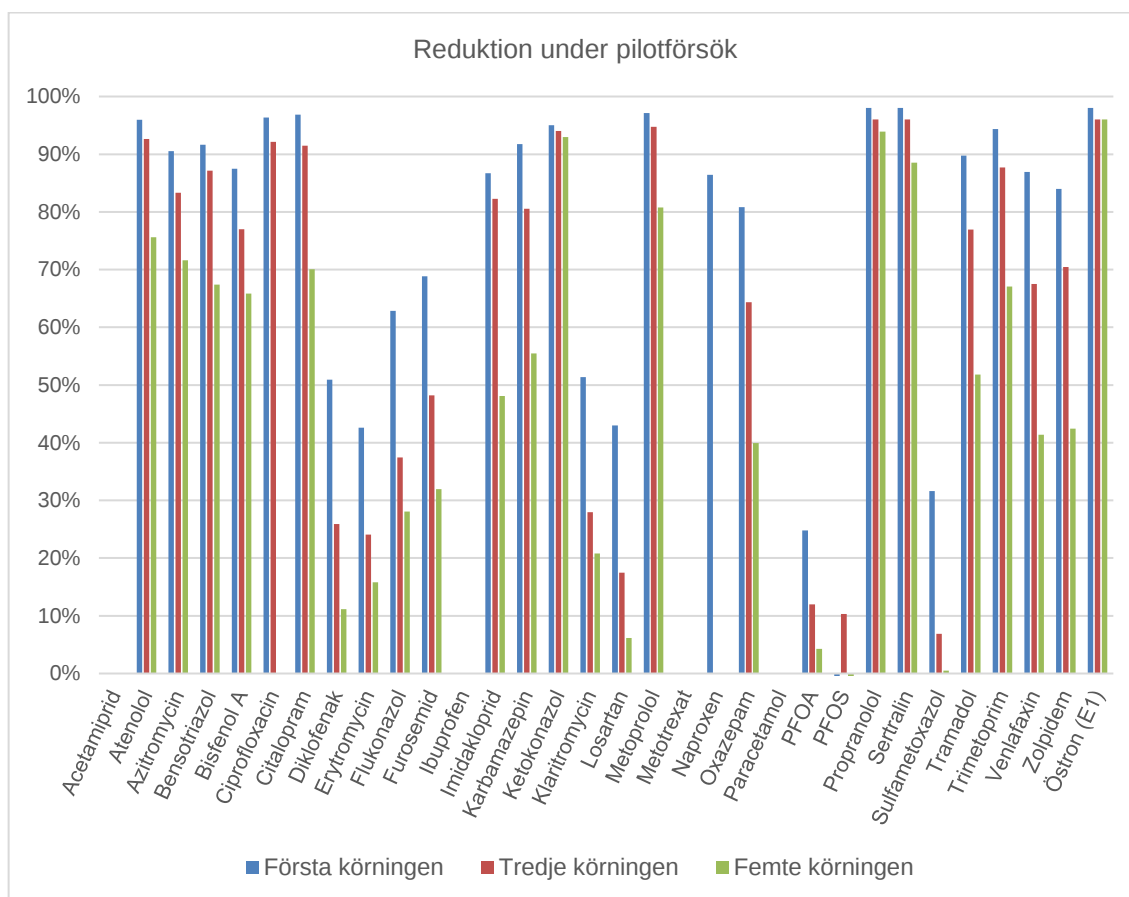
5.5 Pilotförsök MAK

Resultaten i denna del baseras på den bilagda rapporten från Biokol (Bilaga 2).

Analysresultat redovisas i Bilaga 6.

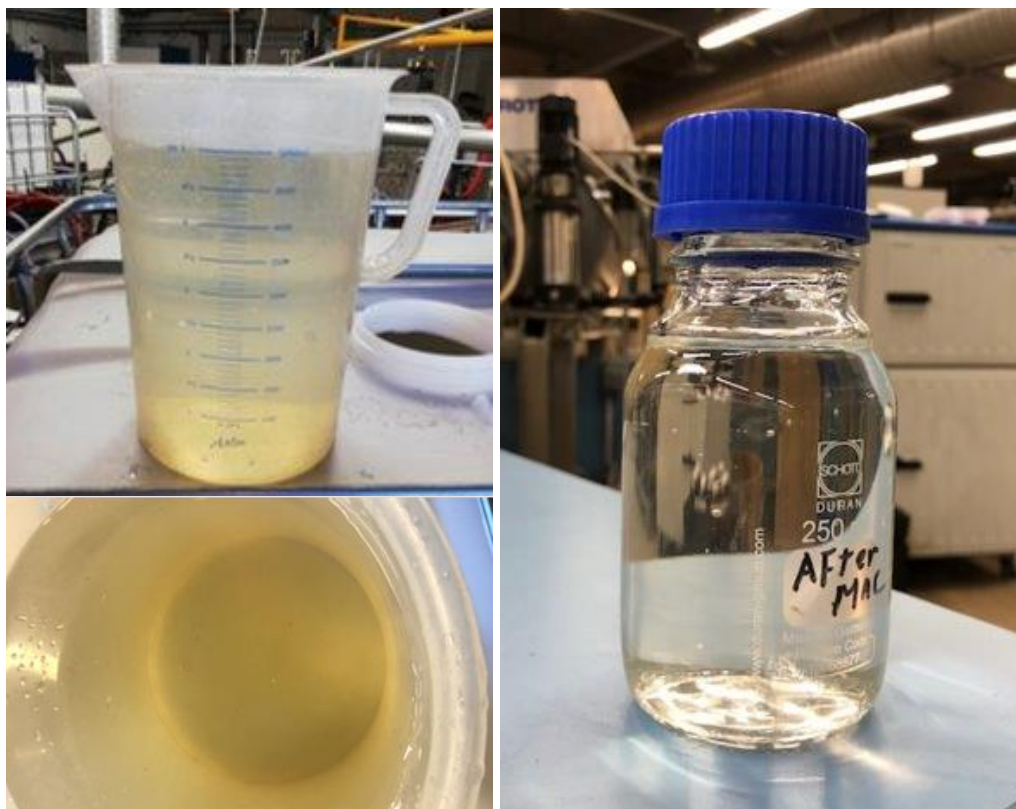
I pilotförsöket behandlades totalt 150 l (5 x 30 l) avloppsvatten med samma MAK. Kontakttiden vid varje körning var 60 min. I Figur 5-8 visas reduktionsgraden för den första, tredje och femte körningen.

Det tillsattes 3 g MAK initialt. Vid den femte körningen var 0,24 g av materialet tillgängligt, dvs. endast 8 % av den initiala mängden. Detta på grund av att MAK-partiklarna fastnade på insidan av magnetseparatorn (77%) och avsattes i rören (10-15%). Kolmängden analyserades inte mellan de övriga körningarna. Reduktionsgraden avtog successivt mellan körningarna. Det kan förklaras av den avtagande kolmängden. Det kan också förklaras av att kolet mätas, vilket blir tydligt vid jämförelse av reduktionsgraden mellan olika ämnen med liknande initial koncentration, som diklofenak och metoprolol. Vid femte körningen är reduktionen av diklofenak endast strax över 10 %, motsvarande siffra för metoprolol är ca 80 %.



Figur 5-8. Resultat från pilotförsöket. Kontakttid = 60 min, MAK-dos = 100 mg MAK/l (tillsattes initialt), provvolym = 30 l per körning.

pH mättes innan och efter avslutad behandling. pH-värdet var 7,8 innan behandling och 8,3 efter avslutad behandling. Ingående vatten var svagt guldfärgat och var efter behandlingen helt klart.

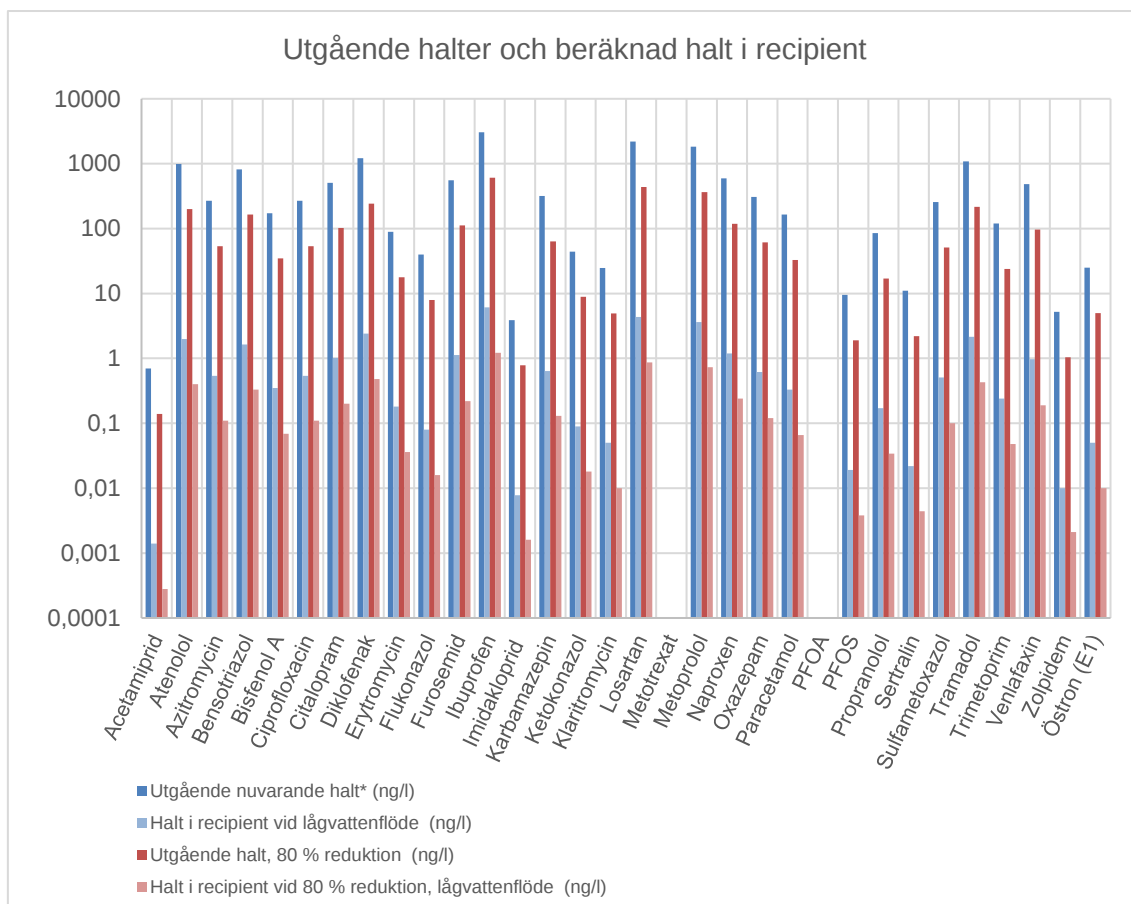


Figur 5-9. Avloppsvatten före (t.v) och efter (t.h.) avslutad behandling.

5.6 Påverkan på recipient

Borlänge ARV är beläget vid recipienten Dalälven som har ett högt flöde, vilket innebär att det renade avloppsvattnet späds ut kraftigt efter rening. Det har här förutsatts att omblandningen sker omedelbart, men det är ett antagande som är beroende av de hydrauliska förhållandena kring utsläppspunkten. Utspädningen har beräknats till drygt 1 500 gånger vid medelvattenflöde och drygt 500 gånger vid lågvattenflöde (se kapitel 4.6). I beräkningarna nedan har lågvattenflöde använts enligt principen *worst case*.

I Figur 5-10 redovisas halterna av substanserna i utgående avloppsvatten med nuvarande rening på Borlänge ARV och vid lågvattenflöde. Det kan konstateras att halterna av de flesta substanserna beräknas ligga under 1 ng/l i recipienten. Den föreslagna framtida reningen med MAK beräknas ge 80 % reduktion av läkemedlen (Figur 5-10). Detta skulle innebära ännu lägre halter av läkemedlen i recipienten och vid lågvattenflöde hamnar alla undersökta substanser under 1 ng/l.



Figur 5-10. Halter av substanserna i utgående avloppsvatten med nuvarande reningsprocess i Borlänge ARV och med framtida föreslagna rening med MAK. Observera den logaritmiska skalan.

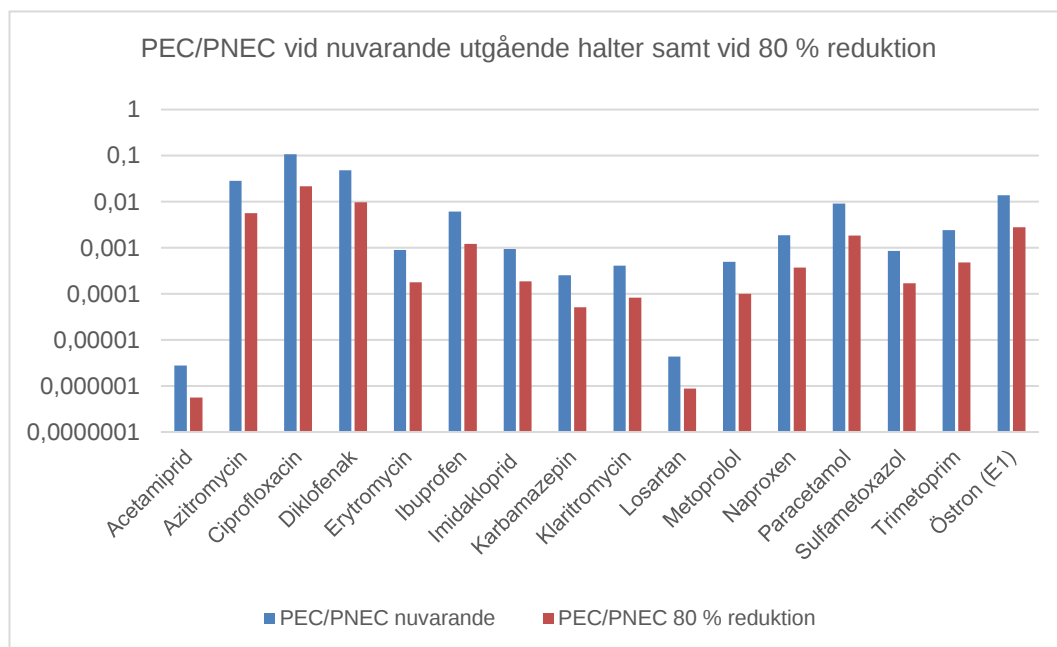
* Analyser på utgående avloppsvatten utfördes 5, 6 och 7 februari 2019 för varje substans. Det högsta uppmätta värdet för respektive substans redovisas.

Det finns enstaka uppmätta halter av bisfenol A, diklofenak och PFOS i området kring utsläppspunkten: 31; 1,8 respektive 0,15 ng/l. För diklofenak visar halterna i recipienten god överensstämmelse med de beräknade halterna vid 500 gångers utspädning av utgående avloppsvatten från Borlänge ARV (lågsvattenflöde 104 m³/s). Däremot är halterna i recipienten av bisfenol A och PFOS ca 100 respektive 10 gånger högre jämfört med de halter som har beräknats återfinnas i recipienten vid lågvattenflöde. Det är i detta sammanhang viktigt att påpeka att det kan finnas andra källor än utgående avloppsvatten från Borlänge ARV som är orsak till dessa ämnen i recipienten och att det inte går att dra långtgående slutsatser av enstaka prov.

I Bilaga 1 visas Havs- och Vattenmyndighetens bedömningsgrunder – årsmedelvärden och maximal tillåten koncentration (ng/l) – för klassificering av ytvattenstatus avseende kemisk status, i detta fall "God status", vilket ligger till grund för avgörandet av vilka miljökvalitetsnormer som ska fastställas för ytvatten. Dessa har tagits med som riktvärden

för vilka koncentrationer som inte bör överstigas i recipienten. Det kan konstateras att inga av de studerade ämnena, för vilka det finns riktvärden, beräknas överstiga dessa. Halterna har även jämförts mot substansernas *Predicted No Effect Concentration* (PNEC). PNEC visar vilka halter av substanserna som förväntas vara säkra för organismerna i miljön (se kapitel 4.6).

Vid beräkning av PEC/PNEC (se kapitel 4.6) vid lågvattenflöde blir resultatet att ingen av substanserna, för vilka det finns tillräckliga data, utgör en betydande risk för miljön, utan alla hamnar med god marginal under kvoten 1 (Figur 5-11). Detta gäller både vid nuvarande rening vid Borlänge ARV och vid en eventuell framtida reduktion av substanserna med 80 %. Vid en utspädning på 1 500 gånger, dvs. vid högvattenflöde i recipienten, är risken för miljöpåverkan av dessa läkemedel ännu lägre.



Figur 5-11. Miljöriskbedömning (PEC/PNEC) för organismer i recipienten nedströms Borlänge ARV med nuvarande avloppsrening och med en tänkt reduktion av substanserna med ca 80 %. Halterna är baserade på lågvattenflöde, d.v.s. 500 gångers utspädning.

Förutom den akuta miljörisken är det av betydelse att studera substansernas nedbrytbarhet och förmåga att bioackumuleras, vilket är egenskaper som är viktiga ur miljösynpunkt. Det är troligt att några av läkemedlen, t.ex. ibuprofen och paracetamol, kommer att brytas ner relativt snabbt i recipienten eftersom de är bionedbrytbara. Däremot är det generellt sett många läkemedel som är svårnedbrytbara och de kan därför finnas kvar i recipienten under en längre tid, men i mycket låga koncentrationer, baserat på de analyser som gjorts ovan inklusive utspädningsfaktorn. Exempel på denna typ av läkemedel är ciprofloxacin som tillhör gruppen fluorokinoloner som är svårnedbrytbara bredspektrumantibiotika. Det sistnämnda betyder att de har effekt mot

många typer av bakterier och därmed kan bidra till resistens under vissa betingelser. Ciprofloxacin är också den substans som av de studerade substanserna där miljöinformation finns, har den högsta miljörisken (även om den ligger fortfarande under 1). Vad gäller för risken att ämnena bioackumuleras, d.v.s. att det finns en potential att ämnen lagras upp i fettvävnad hos organismer, så är de flesta läkemedel generellt sett inte bioackumulerbara.

6 Dimensionering och utformning av en fullskaleanläggning för läkemedelsrening vid Borlänge ARV

Ett mål med förstudien var att ge en vägledning om tänkbara teknikval och kostnader för ett eventuellt framtida investeringsprojekt. För detta gjordes en jämförelse mellan de mest utbredda metoderna – ozonering, GAK-filter och PAK å ena sidan och å andra sidan en MAK-anläggning. Gällande investeringskostnader har jämförelsen endast gjorts mot GAK-filter. En översiktlig och preliminär dimensionering och utformning av en MAK-anläggning respektive GAK-filteranläggning har tagits fram och redovisas i nedanstående kapitel. Investerings- och driftkostnader redovisas i kapitel 7.

6.1 Dimensionerande förutsättningar

6.1.1 Flöde och reningskrav

Som dimensioneringsgrunder har det antagits att ca 90 % av vattnet ut från biosteget ska behandlas i det kompletterande reningssteget och att reduktionsgraden uppgår till 90 %. Det motsvarar en total reduktionsgrad på 80 % av läkemedelsrester. Tre alternativa metoder för att beräkna hur stort flöde som ska behandlas identifierades:

1. Dimensionera reningssteget för 90 % av ett uppskattat framtida årsmedelflöde (17 000 m³/d). Enligt preliminära beräkningar skulle flödet bli ca 15 000 m³/d.
2. Dimensionera reningssteget för 90 % av Q_{dim} . Flödet motsvarar 24 600 m³/d.
3. Dimensionera reningssteget utifrån statistisk analys av historiska flödesdata. Det dimensionerande flödet motsvarar 90%-percentilen. Baserat på inkommande flödesdata från åren 2016–2019 skulle flödet bli ca 19 500 m³/d.

Eftersom det inte finns några nationella krav eller riktlinjer för läkemedelsrening som kan vägleda vid dimensionering av ett reningssteg för läkemedel bestämdes det att använda metod 1 i den här förstudien. Maxflödet bestämdes till 15 000 m³/d vilket motsvarar 625 m³/h (eller 0,174 m³/s). Dimensionerade flöde diskuteras vidare i kapitel 8.

6.1.2 Layout och hydraulisk profil

Det finns gott om utrymme i närheten av reningsverket för att placera en läkemedelsreningsanläggning. En enkel översikt och bilder från reningsverket visas i Figur 6-1 och Figur 6-2.



Figur 6-1. Möjlig placering av läkemedelsreningsanläggning. Tillgänglig yta: ca 1 800 m².



Figur 6-2. Gräsyta mellan slutsedimentering och försedimentering

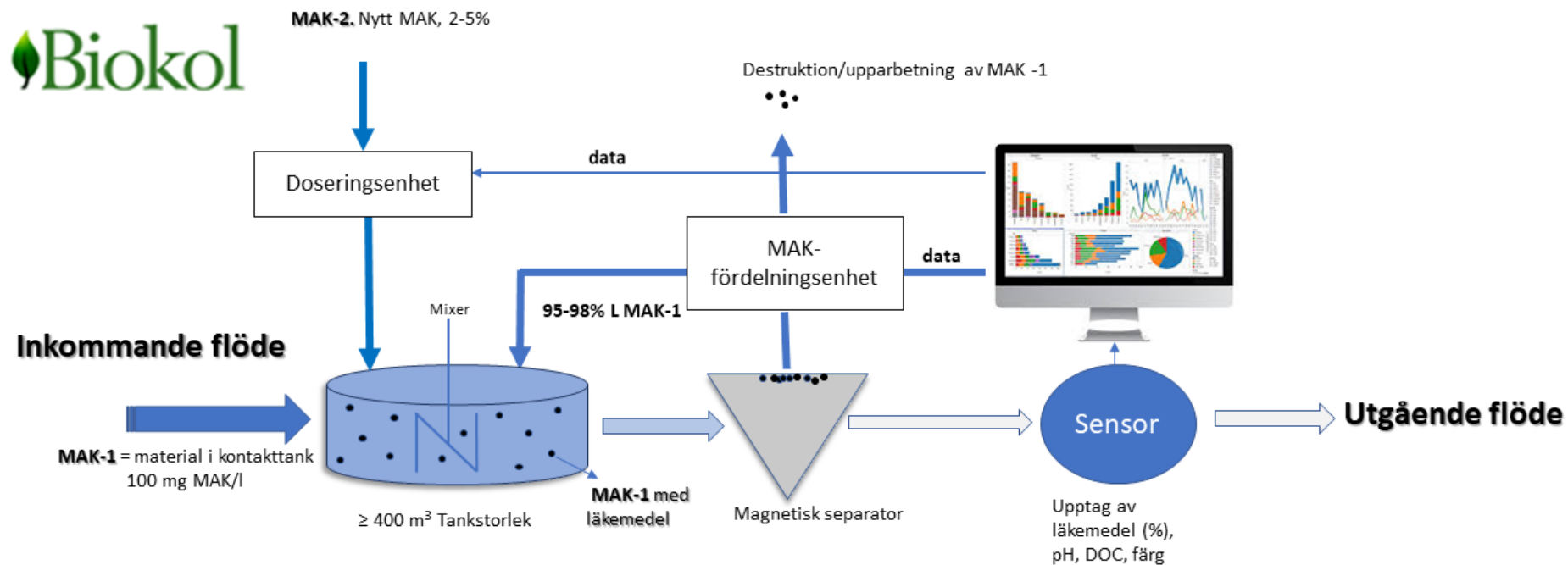
Höjdskillnaden mellan slutsedimenteringen och utsläppspunkten är ca 1 m. Det har förutsatts normala markförutsättningar och att det nya reningssteget placeras delvis under marknivå. En industriell byggnad behövs för att väderskydda anläggningen.

6.2 Implementering av MAK i fullskala – teoretisk design

Figur 6-3 visar en schematisk bild av en fullskalig MAK-anläggning. Reningssteget placeras nedströms befintligt avloppsreningsverk. Processen är utformad enligt följande:

- **Kontakttank** – I tanken blandas det förbehandlade avloppsvattnet med MAK. Läkemedelsresterna i vattnet adsorberas till MAK-partiklarna.
- **Magnetisk separator** – Det behandlade vattnet leds genom en magnetisk separator där MAK-partiklarna avskiljs från flödet. Det renade vattnet skickas till recipient. Merparten av MAK-partiklarna (95–98 %) recirkuleras tillbaka till kontakttanken. Nytt MAK, motsvarande den mängd som tas ut ur systemet, tillsätts i kontakttanken. Den avskilda mängden tas om hand om för destruktions eller återvinning.
- **Sensor** – Mäter i realtid några indikatorer i utgående vatten avseende kvarvarande mängd läkemedel. En sådan indikator kan vara färgomslag från gulfärgat obehandlat vatten till klart vatten. Data från sensorn sänds till ett styrsystem för att justera tillsatsen av nytt MAK och som dessutom lagras för manuell analys.

Beroende på halten suspenderade ämnen i det utgående vattnet från avloppsreningsverket kan ett filtersteg behövas uppströms MAK-anläggningen. Detta steg kan utformas som ett skivfilter eller sandfilter.



Figur 6-3. Schematisk layout av en MAK-process i full skala. © Biokol Sverige, AB.

Metoden är ny och är fortfarande delvis under utveckling. I det nedanstående ges ett förslag på en preliminär dimensionering och utformning av en fullskaleanläggning på Borlänge ARV:

- **Kontakttank**

- **Uppehållstid**

Uppehållstiden vid maxflöde bör vara 60 min baserat på resultaten från laboratorie- och pilotförsöken. Volymen på kontakttanken blir i detta fall 625 m³. Efter ytterligare teknikutveckling är det kanske möjligt att minska uppehållstiden. Möjligen kan kontakttanken utformas som några seriekopplade tankar, på liknande sätt som görs vid utformning av kemisk fällning + flockning.

- **Hydraulik**

Den hydrauliska utformningen av kontakttanken är viktig för att hålla rätt uppehållstid vid höga flöden samt för att förhindra kortslutningsströmmar. Därför har den totala kontaktvolymer fördelats i 8 seriekopplade kammare med en volym på ca 80 m³ vardera (total volym 650 m³).

- **Omrörning**

Omrörning behövs för att hålla MAK-partiklarna i suspension. En omblandingsgradient (engelska: *mixing gradient*) på 120 s⁻¹ väljes. Det är samma som vad PAK-anläggningar normalt utformas för. Det medför i detta fall ett effektbehov på 1,6 kW i varje kammare (8 x 1,6 kW). Behov av omrörning och optimal nivå för detta behöver utredas vidare. Återigen kan erfarenheter från den kemiska fällningen med en efterföljande flockning nyttjas.

- **MAK-dosering**

Ansatsen är här att det krävs 100 mg MAK/l i kontakttanken. Den totala mängden MAK som behövs i kontakttanken är 65 kg MAK (650 m³ x 100 mg/l). Kontinuerlig dosering av nytt MAK uppgår till 2–5 % vilket motsvarar 2–5 mg MAK/l eller 1,3–1,9 kg MAK/h. Bedömningen av MAK-dosering har gjorts av Biokol. Optimal halt bör bestämmas utifrån avloppsvattnets sammansättning. Det kan med goda skäl antas, att en fullstor anläggning med seriekopplade reaktorer och med en recirkulation av MAK kan ge möjligheter till att effektivisera nyttjandet av MAK.

- **Magnetisk separation**

- **Typ av separator**

Förslagsvis används kommersiellt tillgängliga magnetiska separatorer med automatiskt avlägsnande av kol som har separerats.

- **Antal separatorer**

Antal separatorer behöver utredas mer. En preliminär uppskattning är att det behövs mellan 3 och 10 parallella linjer med Magsy DN250

(rördiameter 250 mm). För vidare dimensioneringsberäkningar väljs i detta fall 8 magnetseparatorer.

- **MAK**

- **MAK-recirkulation**

MAK från separatorerna behöver recirkuleras tillbaka till kontakttanken. En tänkbar konceptuell lösning är att blanda de avskilda MAK-partiklarna med utgående vatten i en tank på ca 10 m³ och pumpa blandningen till kontakttanken. En koncentration av ca 1 % (w/w) väljes.

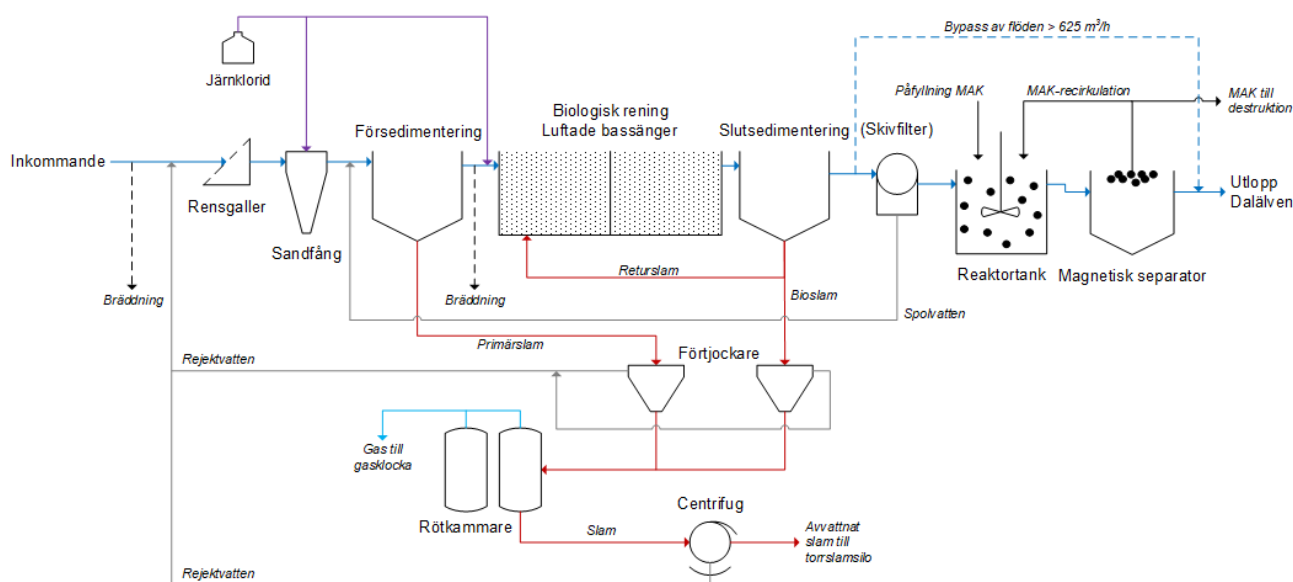
- **Dosering av ny MAK**

Optimal dosering har inte kunnat klarläggas enligt vad som ovan har redogjorts för. Det har uppskattats att det behövs 2–5 mg MAK per liter inkommande vatten. Det högre värdet väljes här.

- **Mättat MAK**

En del MAK, motsvarande vad som tillsätts, tas ut från system. En premiss för metoden är att det relativt enkelt att avvattna MAK. MAK kan lätt avvattnas med mekaniska metoder till 65 % TS och därefter sändas för destruktions. Ett alternativ är att regenerera MAK vilket kan minska kostnaden men detta kräver ytterligare studier och vidareutveckling av materialet.

Figur 6-4 visar ett principiellt flödesschema av tänkt MAK-anläggning vid Borlänge ARV.



Figur 6-4. Principiellt flödesschema över en MAK-anläggning i full skala.

6.3 Jämförelse med andra tekniker

I Tabell 6-1 presenteras en konceptuell process, för- och nackdelar, samt osäkerheter med de vanligaste teknikerna som används för avskiljning av läkemedelsrester på kommunala avloppsreningsverk. Mer information om respektive teknik finns i avsnitt 2.1.

Tabell 6-1. Jämförelse mellan de vanligaste reningsteknikerna för läkemedelsrening. Baserat på Baresel et al. (2017), Mases et al. (2017), Mulder et al. (2015) och Cimbritz et al. (2016).

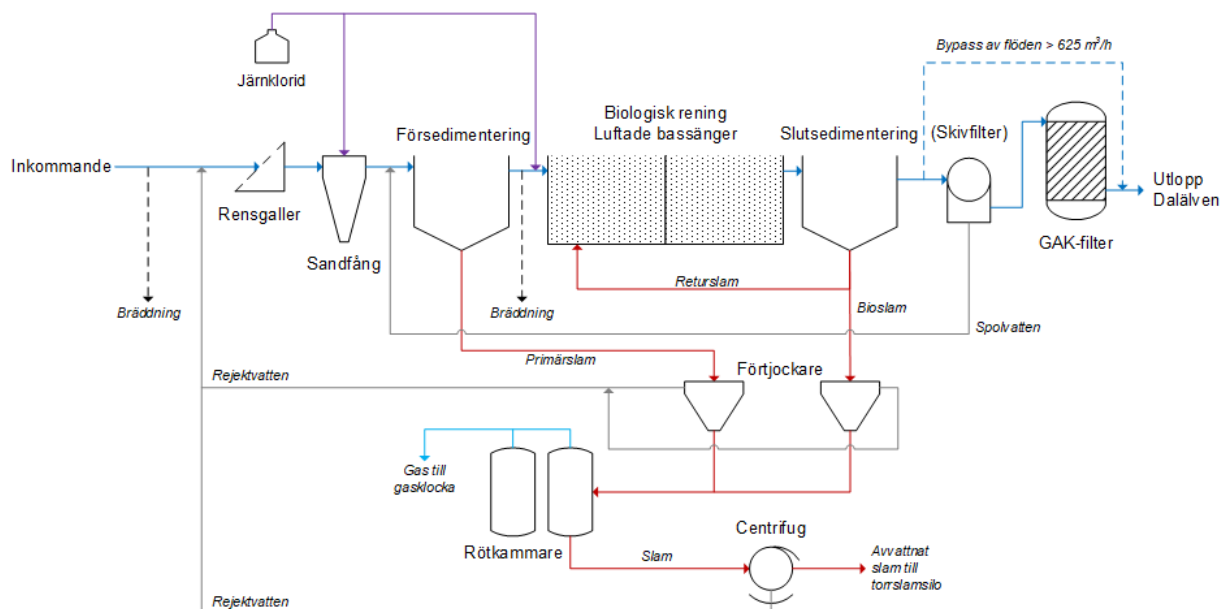
	Ozon + biologiskt filter	PAK	GAK	MAK
Princip	Oxidativ, biologisk	Adsorptiv	Adsorptiv, biologisk	Adsorptiv
Process-utformning	Ozondosering Kontakttank Biologisk polering	PAK-dosering Partikelavskiljning (ev med fällning/flockning) Slamåterföring Slambehandling	Olika typer av filtrering, t ex nedströmsflöde intermittent eller kontinuerlig spolning Backspolning vid behov Slambehandling	MAK-dosering Kontakttankar Magnetisk avskiljning Återföring av MAK Destruktion/återvinning av förbrukat MAK
Fördelar	Kostnadseffektiv, dock beroende på befintlig process	Kan justera dosering för att påverka reningsgraden Fällningskemikalier används vid de flesta processlösningar vilket reducerar utgående fosforhalt	Flera driftserfarenheter från vattenverk	Magnetisk separation, låg energiförbrukning, små tryckförluster Dosering av MAK i realtid efter behov
Nackdelar	Risk för att potentiellt skadliga transformations- eller biprodukter når recipienten. Hög energiförbrukning Ej lämplig vid höga bromid- och kromhalter i vattnet Dosering beror på DOC-halt	Hantering och lagring av PAK ställer höga krav på design och materialval PAK är dammexplosivt och kräver EX-klassning Kräver separat slamhantering i Sverige Höga driftkostnader	Befintlig infrastruktur kan inte användas för att reducera kostnaderna Höga investerings- och driftkostnader Reningsgraden minskar över tid	Hantering och lagring av MAK ställer höga krav på design och materialval MAK är dammexplosivt och kräver EX-klassning
Osäkerheter	Mycket svårt att bedöma effekter av transformations- och biprodukter på recipienten	Avsättning för slam	Hantering av förbrukat GAK Driftkostnader svåra att uppskatta	Ny teknik, ej testat i full skala. Behövs vidare utveckling.

6.4 Teoretisk design av en GAK-filteranläggning i fullskala

Ett kolfilter baserat på GAK-tekniken dimensionerades utifrån förutsättningarna på Borlänge ARV. Det dimensionerande maxflödet har ansatts till 625 m³/h, vilket innebär att ungefär 90 % av årsinflödet kommer renas med dagens flödesbelastning. Kolfiltret antas vara intermittert spolat med nedströms filterriktningen. Denna typ av kolfilter liknar de sandfilter som ofta finns på större reningsverk och har som syfte att reducera halten suspenderade ämnen (SS) i avloppsvattnet innan det når recipienten. Ett sandfilter dimensioneras efter ybelastningen och spolfrekvensen som bestäms av filtrets slamlagringskapacitet och ingående halt suspenderade ämnen. Ett kolfilter för läkemedelsrening dimensioneras efter avloppsvattnets uppehållstid i filtret, vilket styr adsorptionen av föroreningar. Kontakttiden bör vara längre än 10 min enligt Cimbritz & Mattson (2018). På Borlänge ARV har filtren dimensionerats efter en uppehållstid på 20 min. Notera att uppehållstiden definieras utifrån ett tomt filter, så kallad *Empty Bed Contact Time* (EBCT).

Föreslagen processlösning är fyra parallella filter med en filtervolym på vardera 52 m³. Sammanlagd filtervolym är 208 m³. Den specifika vikten för aktiverat kol är ca 500 kg/m³. Total mängd kol i filtren är således 104 ton. Pumpning av avloppsvatten sker in till filtren. Kostnads kalkylen har även inkluderat ett alternativ med förbehandling med skivfilter, eftersom Borlänge ARV saknar ett poleringssteg efter slutsedimenteringen. En partikelavskiljande förbehandling kan i längden minska totalkostnaden för läkemedelsreningen då en hög susphalt i vattnet förkortar kolets livslängd, och därmed ökar driftkostnaderna. Skivfiltret kan ersättas med ett sandfilter.

Kolfiltren backspolas när tryckfallet över filtret blir för stort och använt spolvatten ansluter till efter sandfången.



Figur 6-5. Schematisk utformning vid implementering av GAK-anläggning på Borlänge ARV.

40(57)

RAPPORT
2020-01-30
SLUTRAPPORT
FÖRSTUDIE LÄKEMEDELSRENING BE

7 Kostnads kalkyler

Kostnads kalkylen är gjord på en översiktlig nivå för en MAK-anläggning respektive en GAK-filteranläggning utformade enligt kapitel 6. Kostnaderna är redovisas som investeringsbehov och driftkostnader. Vidare gjordes en översiktlig känslighetsanalys för drift- och investeringsbehoven, eftersom vissa kostnadsdrivande parametrar är osäkra och beror på det vatten som ska behandlas.

7.1 Investeringskostnad

Investeringsbehoven omfattar kostnader för mark-, byggnadstekniska arbeten, ventilation-, VS-installationer, maskinell utrustning, el & automationsarbeten. I markarbeten ingår ej pålning, spontning eller grundvattensänkning eftersom markförhållande är okända. Ny ledningsdragning ingår heller inte.

Kostnadsbedömningarna omfattar kostnader för frakt, montage och entreprenörsarvoden. I entreprenörsarvodet ingår kostnader för etablering, städning, bodar, ställningar, bygg för el arbeten, försäkringar och bankgaranti. Vidare ingår installationsentreprenörens arbeten med konstruktion och monteritritningar, relationsritningar och driftinstruktioner. I entreprenörsarvodena ingår även projektledning, tester, provningar, besiktningar, garantier, centraladministration och vinst.

Tjugo procent påslag för oförutsedda utgifter finns med i entreprenadkostnaden.

Byggherrekostnader för projektledning, projektering, upphandling, byggledning, kontroll, CE märkning, slutdokumentation och igångkörning ingår. Byggherrekostnaderna har beräknats som ett schablonpåslag på entreprenadkostnaderna, med 25 %.

Kostnadsnivån är oktober 2019. Investeringskostnaden påverkas direkt av det allmänna konjunkturläget för bygg- och anläggningsarbeten. I ett läge med en överhettad marknad och få anbudsgivare kan investeringskostnaderna öka. Likaså kan investeringskostnaderna bli lägre om konjunkturen går ner och det blir en hårdare konkurrens.

Mervärdesskatt är inte medräknat.

Tabell 7-1 visar kostnader för tillbyggnad av ett GAK- respektive MAK-system vid Borlänge ARV.

Tabell 7-1. Kostnadsuppskattning för att bygga ett kompletterande reningssteg med GAK-filter eller MAK-anläggning, med och utan föreliggande skivfilter, på Borlänge ARV.

Kostnadsdel	GAK (MSEK)		MAK (MSEK)	
	Utan skivfilter	Med skivfilter	Utan skivfilter	Med skivfilter
Bygg och Mark	11	15	5,5	9,6
VVS	1,4	1,4	0,4	1,1
Maskininstallationer	11	16	12	17
El och automation	2,6	3,9	4,2	6
Oförutsett (20 %)	5,0	7,2	4,4	6,8
Summa entreprenadkostnad	30	43	26,5	40,5
Byggherrekostnad	7,6	11	6,7	10
Anläggningskostnad	38	54	33	50

7.2 Driftkostnader

7.2.1 Driftkostnad för en MAK-anläggning

Driftkostnaderna för en MAK-anläggning består framförallt av tillsats av ny MAK. Mängden bedöms ligga i intervallet 2–5 mg MAK/l inkommande vatten men optimal doseringsmängd har inte kunnat klarläggas. En högre dos på 5 mg MAK/l inkommande vatten har valts för att inte underskatta driftkostnaderna. Biokols uppskattning av kostnaden av MAK är 50 kr/kg torrsvikt. I beräkningarna användes 50 kr/kg torrsvikt plus 3 kr/kg för transporten. Mättat MAK förutsätts kunna brännas och denna kostnad har uppskattats till ca 4,5 kr/kg torrsvikt under förutsättning att transporten till närmaste förbränningsugn är 10 mil.

Den årliga underhållskostnaden har beräknats utifrån schabloner på investeringen: 0,2 % av bygg, 0,1 % av mark- och ledning, 1 % av maskin, 1 % av el och automation, 1 % av VVS.

Personalkostnaderna för reningssteget har beräknats till 4 timmar per vecka á 600 kr/arbetstimme, vilket inkluderar eventuell provtagning för att följa upp adsorptionsförmågan.

Energikostnader för omrörning har beräknats utifrån en storlek på 1,6 kW x 8. Energikostnader för returpumpning har beräknats utifrån en nödvändig lyfthöjd på 5 m v p av det behandlade avloppsvattnet och en pumpeffektivitet på 50 %.

De beräknade driftkostnader presenteras i Tabell 7-2.

42(57)

RAPPORT
2020-01-30
SLUTRAPPORT
FÖRSTUDIE LÄKEMEDELSRENING BE

Tabell 7-2. Beräknade driftkostnader i SEK för en MAK-anläggning avsedd för läkemedelsrening på Borlänge ARV.

Kostnadspost	Förbrukning	Enhet	Specifik kostnad	Enhet	Årskostnad (MSEK)
Energi	113 000	kWh/år	1	kr/kWh	0,11
MAK	23	ton/år	53 000	kr/ton	1,2
Avsättning slam, förbränning	35	ton/år	4 500	kr/t	0,16
Personal	208	h/år	600	kr/h	0,12
Underhållskostnad					0,17/0,26*
Totalt					1,8/1,9*

* Utan/med föreliggande skivfilter.

7.2.2 Driftkostnad för en GAK-filteranläggning

Driftkostnaderna för ett GAK-filter består framförallt av kolbyte som behöver ske när kolets adsorptionsförmåga för mikroföroreningar minskar. Frekvensen på kolbyte beräknas utifrån antal filtervolymeter avloppsvatten som kan passera filtret innan mättnad uppstår. Antalet filtervolymeter varierar med den aktuella vattenmatrisen och önskad reningsgrad. I litteraturen finns siffror från 7 000 – 35 000 filtervolymeter (Mases et al., 2017; Mulder et al., 2015; Baresel et al., 2017).

I denna driftkostnadsberäkning har en uppskattning om 15 000 filtervolymeter antagits för ett kolbyte. Kostnaden för GAK har satts till 20 kr/kg torrsvikt och 3 kr/kg för transporten. Dessa siffror är identiska med kostnaden för att regenerera kolet, vilket i dagsläget sker utanför Sveriges gränser. Om kolet inte regenereras behöver det istället brännas. Denna kostnad har uppskattats till ca 6 kr/kg torrsvikt om transporten till närmaste förbränningsugn är 10 mil. I denna kalkyl antas kolet därför regenereras till en kostnad av 23 kr/kg. Övan kostnader och resonemang är baserade på Mases et al. (2017).

Den årliga underhållskostnaden har beräknats utifrån schabloner på investeringen: 0,2 % av bygg, 0,1 % av mark- och ledning, 1 % av maskin, 1 % av el och automation, 1 % av VVS.

Personalkostnaderna för reningssteget har beräknats till 4 timmar per vecka á 600 kr/arbetstimme, vilket inkluderar eventuell provtagning för att följa upp kolfiltrets adsorptionsförmåga.

Energikostnader för pumpning har beräknats utifrån en nödvändig lyfthöjd på 2 m v p av det behandlade avloppsvattnet och en pumpeffektivitet på 50 %.

De beräknade driftkostnader presenteras i Tabell 7-3.

Tabell 7-3. Beräknade driftkostnader i SEK för ett GAK-filter avsett för läkemedelsrening på Borlänge reningsverk.

Kostnadspost	Förbrukning	Enhet	Specifik kostnad	Enhet	Årskostnad (MSEK)
Energi	49 000	kWh/år	1	kr/kWh	0,05
Granulerat aktivt kol	150	ton/år	23 000	kr/ton	3,5
Personal	208	h/år	600	kr/h	0,12
Underhållskostnad					0,17/0,24*
Totalt					3,8/3,9*

* Utan/med föreliggande skivfilter.

7.3 Känslighetsanalys

Då ett par kostnadsdrivande parametrar är osäkra och beror på den aktuella vattenmatrisen har en översiktlig känslighetsanalys gjorts för drift- och investeringskostnaderna.

7.3.1 Känslighetsanalys för kostnadsbedömningen av MAK-anläggningen

De kostnadsdrivande parametrarna som har varierats är följande:

- Nödvändig uppehållstid i kontakttanken, vilket styr tankens storlek och antal magnetiska separatorer. I känslighetsanalysen har uppehållstiden minskats till 30 minuter och antal separatorer ökats från 8 till 10.
- Driftkostnaden styrs av tillsatsen av ny MAK. Dosen minskades till 2 mg MAK/l i känslighetsanalysen.

Resultatet presenteras i Tabell 7-4 och Tabell 7-5. I de grå raderna har kostnaderna angetts för de värden som har använts i dimensioneringen och som har bedömts som mest troliga.

Tabell 7-4. Resultat från känslighetsanalysen för investeringskostnaderna för en MAK-anläggning.

Fall	Uppehållstid	Antal separatorer	Investering (MSEK)	
			Utan skivfilter	Med skivfilter
Minskad uppehållstid	30 min	8	30	47
Basfall	60 min	8	33	50
Ökat antal separatorer	60 min	10	37	55

Tabell 7-5. Resultat från känslighetsanalysen för driftkostnaderna för en MAK-anläggning.

Parameter	Specifikation mg MAK/l	Driftkostnad (MSEK)	
		Utan skivfilter	Med skivfilter
Ny MAK-dosering	2	0,9	1,0
Ny MAK-dosering	5	1,8	1,9

7.3.2 Känslighetsanalys för kostnadsbedömningen av GAK-filteranläggningen

De kostnadsdrivande parametrarna som har varierats är nödvändig uppehållstid i GAK-filtren (EBCT), vilket styr filtrens storlek, antalet filtervolymmer som kan passera innan genombrott sker, vilket styr kolförbrukningen, samt det dimensionerande flödet.

I känslighetsanalysen har EBCT dubblats och antalet filtervolymmer som filtret klarar innan genombrott varierats i enlighet med variationer i referenslitteraturen (10 000 – 30 000). En kostnadsbedömning har även gjorts med ett större dimensionerande flöde på 1 000 m³/h men med samma dimensioneringskriterier som för den initiala kostnadsbedömningen.

Resultatet presenteras i Tabell 7-6 och Tabell 7-7. I de grå raderna har kostnaderna angetts för de värden som har använts i dimensioneringen och som har bedömts som mest troliga.

Tabell 7-6. Resultat från känslighetsanalysen för investeringskostnaderna för en GAK-anläggning där de mest osäkra dimensionerande parametrarna har varierats i enlighet med variationer i referenslitteraturen.

Fall	EBCT	Flöde, Q_{dim}	Investering (MSEK)	
			Utan skivfilter	Med skivfilter
Basfall	20 min	625 m ³ /h	38	54
Ökad kontakttid	40 min	625 m ³ /h	56	73
Ökat flöde	20 min	1 000 m ³ /h	49	66

Tabell 7-7. Resultat från känslighetsanalysen för driftkostnaderna för en GAK-anläggning där de mest osäkra dimensionerande parametrarna har varierats i enlighet med variationer i referenslitteraturen.

Parameter	Specifikation	Driftkostnad (MSEK)	
		Utan skivfilter	Med skivfilter
Filtervolymer innan genombrott	30 000	2,1	2,1
Filtervolymer innan genombrott	15 000	3,8	3,9
Filtervolymer innan genombrott	10 000	5,5	5,6

7.4 Specifika kostnader

Investeringskostnad (annuitet) tas fram utifrån en annuitetsfaktor som beräknas på en internränta på 3,5 % och avskrivningstider (ekonomisk livslängd) för de olika investeringskategorierna (30 år för bygg och mark och 15 år för maskin, el och automation). Formeln som används är:

$$V * p / 1 - (1 + p)^{-n}$$

där V är investeringskostnad, p är internränta och n är ekonomisk livslängd.

Tabell 7-8 visar kostnad per år för olika alternativ och Tabell 7-9 visar specifik kostnad per m³ renat vatten. Notera att den specifika kostnaden har beräknats utifrån det totala inkommande flödet till verket användes, inte flödet in till läkemedelsreningsteget.

Tabell 7-8. Kostnad per år för MAK- och GAK-anläggningar

Kostnadsdel	GAK (MSEK/år)		MAK (MSEK/år)	
	Utan skivfilter	Med skivfilter	Utan skivfilter	Med skivfilter
Investeringskostnad	2,8	4,0	2,6	3,9
Driftkostnad	3,8	3,9	1,8	1,9
Anläggningskostnad	6,6	7,9	4,4	5,8

Tabell 7-9. Specifik kostnad per år för MAK- och GAK-anläggningar

Kostnadsdel	GAK (SEK/m ³)		MAK (SEK/m ³)	
	Utan skivfilter	Med skivfilter	Utan skivfilter	Med skivfilter
Specifikkostnad	1,1	1,3	0,7	0,9

8 Diskussion

8.1 Läkemedelsrester vid Borlänge ARV

I studien har förekomsten av 32 utvalda läkemedel undersökts i inkommande och utgående avloppsavatten samt i rejektvatten från slamavvattning och centrifug vid Borlänge ARV. De läkemedel som förekommer i störst mängd är främst smärtstillande läkemedel och läkemedel för hjärt- och kärlsjukdomar. Det sker en viss reduktion av läkemedel i nuvarande avloppsreningsverk utan särskild läkemedelsrening. De tre substanser som förekommer i störst mängd var ibuprofen, paracetamol och naproxen. Alla dessa tre reducerades med över 90 % i Borlänge ARV. Trots det var halterna i det utgående vattnet höga. Det är dock troligt att paracetamol och ibuprofen kommer att brytas ned relativt snabbt i recipienten eftersom de är bionedbrytbara. Andra läkemedel, t.ex. furosemid och karbamazepin ökade i koncentration i reningsverket. Det kan förklaras av att föreningarna förekommer i konjugerad form i inloppet och att de därför inte syns i analysen. I avloppsreningsverket spjälkas konjugatet och ursprungssubstansen hittas igen i utgående vatten (Falås et al., 2012). Det kan också till viss del förklaras av osäkerheter i analyserna. En potentiell bidragande orsak kan vara den tidsfördröjning som blir i reningsverket.

8.2 Miljökonsekvenser

Recipientbedömningen visar att nuvarande belastning av läkemedel och övriga analyserade ämnen i Dalälven nedströms Borlänge ARV inte beräknas utgöra en signifikant risk för organismerna som lever där, varken vid låg- eller medelvattenflöde. Det ska konstateras att det inte var möjligt att göra en bedömning på alla substanser då relevant data saknas i vissa fall, men det är troligt att även dessa substanser inte utgör en miljörisk i den aktuella recipienten.

En reduktion av de aktuella substanserna med 80 % i utgående avloppsvatten skulle ytterligare minska belastningen, men medför sannolikt ingen större skillnad avseende miljörisken för organismerna i recipienten. Däremot är de flesta läkemedel svårnedbrytbara och kan finnas kvar i vattnet under lång tid, speciellt mot bakgrund av den ständiga tillförseln via avloppsreningsverket. Detsamma gäller t.ex. PFOS och andra PFAS-ämnen som är mycket svårnedbrytbara. En reduktion av substanserna med 80 % skulle innebära ett steg i rätt riktning t.ex. avseende uppfyllnad av miljömålet *En giftfri miljö*, och skulle även minska risken för synergistiska effekter i recipienten genom en potentiell samverkan med andra substanser. Exempel på ämnen som är viktiga att kontrollera ur miljösynpunkt är svårnedbrytbara antibiotika, hormoner, diklofenak och PFOS.

8.3 MAK

Den nya tekniken där MAK används för att avskilja läkemedelsrester har utvärderats i denna studie genom försök i både laboratorieskala och i en mindre pilotanläggning. Försök med 25, 50 respektive 100 mg MAK/l genomfördes. Dessa visade att den högsta koncentrationen gav bäst resultat, men det är möjligt att det går att sänka dosen något och ändå få fullgoda reningsresultat. Försök för att hitta en optimal kontakttid utfördes också. Kontakttider på 15, 30 respektive 60 min utfördes. Reduktionsgraden var störst vid 60 min kontakttid.

Under den här studien har det inte kunnat klargöras vilken livslängd materialet har innan det mätas. Inte heller har ett så kallat optimalt recirkulationsflöde kunna bestämmas. I pilotförsöket belastades en viss mängd MAK med totalt 150 l vatten fördelat i fem batcher. Resultaten visade att reduktionsgraden avtog efter varje körning. Det kan förklaras av att det efter varje körning avsattes en viss mängd MAK i separatorn. Under dessa försök tillsattes inget nytt MAK varför det inte är möjligt att dra slutsatser kring MAK-dosering/recirkulationsflöde vid en implementering i full skala. MAK-doseringen är den viktigaste driftparameter för tekniken och den påverkar även driftkostnaderna.

MAK tillverkas av förnyelsebara råvaror från jord- och skogsbruket. MAK har potential att ha ett mindre klimatavtryck än t.ex. GAK men det har inte gjorts några beräkningar för att bekräfta detta.

Både pH-höjningen och förändringen i färg som observerades under pilotförsöket är intressanta. Det kan vara möjligt att använda dessa driftindikatorer för att övervaka och eventuellt styra processen på ett förhållandevis billigt sätt.

Pilotförsöket är ett viktigt steg på vägen mot en ökad kunskap och förståelse av centrala frågor kring tekniken. MAK har visat sig ha en hög adsorptionsförmåga som är jämförbar med PAK och separationsmetoden är till synes effektiv. Nästa steg är förslagsvis studier i större bänk- och pilotskala för att utreda möjligheter och kostnader för uppskalning till verklig storlek som motsvarar ett medelstort kommunalt avloppsreningsverk som Borlänge ARV. Fler studier behövs också för att fastställa recirkulationen och därmed förbrukningen av MAK. Detta är viktigt för att kunna lämna tydligare dimensioneringsriktlinjer och göra rimliga kostnadsuppskattningar.

8.4 Dimensionering av en fullskaleanläggning vid Borlänge ARV

8.4.1 Flöde

Flödet påverkar dimensioneringen av anläggningar oavsett teknikval. Känslighetsanalyserna har visat att investeringskostnaderna både för GAK- och MAK-anläggningar påverkas av vilket flöde som väljs. En GAK-anläggning utan skivfilter dimensionerad för 625 m³/h skulle innebära en investering på ca 38 MSEK, medan motsvarande anläggning dimensionerad för 1 000 m³/h skulle öka kostnaderna till ca 49 MSEK. Ett sätt att begränsa investeringskostnaderna är att rena en del av flödet och förbilda överskottsvatten vid höga flöden. I dimensioneringsberäkningarna ansattes ett flöde på 625 m³/h vilket motsvarar 90 % av det uppskattade framtida årsmedelflödet.

49(57)

Det behövs ytterligare analyser av flödesdata för att säkerställa ett rimligt dimensionerande flöde. Här är det även viktigt att ta hänsyn till vilka krav på reduktionsgrad som eventuellt kan komma att ställas. Om det ställs krav på hög reduktionsgrad (eller låga utgående halter) måste det dimensionerande flödet ansättas på ett mer konservativt sätt.

8.4.2 Reningsteknik

Det finns flera tänkbara alternativ för läkemedelsrening vid Borlänge ARV. Det finns för- och nackdelar med alla utvärderade reningstekniker. En ozonanläggning kan vara kostnadseffektiv men är generellt energikrävande. Det finns också risk för att potentiellt skadliga transformations- eller biprodukter når recipienten. MAK och PAK är dammexplosiva. Dessutom är pulversierat kol slitande och det ställs därför höga krav på både materialval och hantering och lagring av kolet. En MAK-anläggning har dock låg energiförbrukning vilket sänker driftkostnaderna. En GAK-anläggning har både höga investerings- och driftkostnader men metoden är välbeprövad och det finns därför erfarenhet att hämta från andra avloppsreningsverk.

Det finns utrymme i anslutning till avloppsreningsverket där ett läkemedelsreningssteg kan placeras. De hydrauliska/topografiska förutsättningarna på platsen gör det svårt att med självfall leda vattnet från det sista processteget (slutsedimenteringen) till det kompletterande reningssteget, framför allt om det krävs ett filtersteg innan läkemedelsreningssteget. Detta innebär att det eventuellt kommer att krävas att ett pumpsteg anordnas. Det har inte gjorts några utförliga hydrauliska beräkningar i denna studie. Det måste utredas i ett eventuellt projekteringskede.

Vid val av teknislösning och dimensionering av anläggningen måste hänsyn tas till eventuella framtida reningskrav samt till resultaten från de studier som görs på andra håll i Sverige.

8.4.3 Susphalt och förfiltrering

De inledande försöken i laboratorieskala visade att reduktionsgraden påverkas av halten suspenderade ämnen i utgående vatten. Susphalten är normalt under 10 mg SS/l i utgående vatten (medel år 2016–2018 var 8,6 mg SS/l). Det är ganska lågt utgående värde för den reningsprocess som för närvarande används på Borlänge ARV. I en aktivslamanläggning finns dock risk för periodvis högre halter suspenderade ämnen i utgående vatten. Det kan därför komma att krävas förfiltrering i exempelvis sandfilter eller skivfilter uppströms ett framtida läkemedelsreningssteg. Detta blir beroende på vilken reningsteknik som väljs och hur eventuella utsläppskrav formuleras. Ett annat förslag är att förbilda reningssteget under de perioder som halten suspenderade ämnen är hög. Det kräver dock att mer vatten renas under övriga tider för att kompensera för detta.

8.4.4 Strategisk processutformning

Det råder fortfarande osäkerheter kring vilka krav som kan komma att ställas i framtiden och vilka tekniker som är mest lämpade för läkemedelsrening – både sett till reningsresultat och hantering av restprodukter som förbrukat aktivt kol. Vid en eventuell utbyggnad av ett läkemedelsreningssteg rekommenderas därför en modulbaserad och flexibel lösning. Anläggningen bör projekteras med möjlighet att bygga ut den för att t.ex. kunna rena större flöden, installera ett förfiltreringssteg eller en kompletterande ozonanläggning om detta visar sig vara nödvändigt.

8.5 Kostnadskalkyl

Investeringskostnaden för en MAK-anläggning är ca 13 % lägre än en motsvarande GAK-anläggning. Även driftkostnaden för MAK-anläggningen är lägre än för en GAK-anläggning (ca 50 %). Det finns osäkerhet i både investerings- och driftkostnadskalkylerna, framför allt för MAK-anläggningen eftersom det saknas vissa väsentliga delar för att uppskatta kostnaderna för en fullskaleanläggning. Det krävs ytterligare studier på MAK i större skala för att kunna göra säkrare kostnadsbedömningar. Gällande driftkostnaden är det framför allt MAK-dosen som måste utredas vidare då denna visat sig vara kostnadsdrivande. Känslighetsanalyserna visar att driftkostnaderna varierar mycket beroende på både flöde och dimensionering (t.ex. val av EBCT eller MAK-dos). Denna studie har gjorts på en översiktlig nivå vilket också påverkar resultaten i känslighetsanalysen.

Den specifika kostnaden för MAK och GAK är 0,7–0,9 respektive 1,1–1,3 SEK/m³ renat vatten. I tidigare studier har lägre specifika kostnader för GAK rapporterats. Naturvårdsverket (2017) redovisar lägre specifika kostnader för GAK: 0,5–0,7 SEK/m³ (100 000 pe) och 0,7–1,0 SEK/m³ (20 000 pe). Sweco (2018) har rapporterat liknande kostnader, 0,8–1,1 SEK/m³ (50 000 pe). Det är svårt att förklara vad skillnaden beror på utan att göra en utförlig jämförelse av alla förutsättningar, något som inte har gjorts i denna studie.

8.6 Framtida krav på läkemedelsrening

Det är troligt att det i framtiden kommer att ställas någon form av krav på rening av mikroföroreningar, däribland läkemedelsrester. I denna studie har 32 ämnen analyserats. Även om det har gett värdefull information om sammansättningen i avloppsvattnet är det inte rimligt att genomföra så omfattande analyser på regelbunden basis. Krav bör därför enbart ställas på ett antal utvalda indikatorparametrar. Med tanke på den stora variationen i inkommande halter, även på daglig basis, bör krav ställas över ett längre tidsspann, förslagsvis som årsmedelvärden. Som ett komplement kan en begränsning i antal enskilda observationer som får överskridas per år sättas.

Det är svårt att bedöma vad som är ett rimligt reningskrav. Halt- eller mängdkrav är troligen lämpligast med hänsyn till recipienterna men på grund av de begränsningar som finns hos de tillgängliga reningsteknikerna kan det vara svårt att nå låga halter i utgående vatten. I den recipientbedömning som har gjorts i denna studie ansattes en

reduktionsgrad på 80 %. Det visade sig vara ett rimligt antagande baserat på de reningsresultat som erhöles och i just Dalälven var det långt tillräckligt för att inte riskera negativ påverkan på recipienten. Förvisso var reningsgraden högre än så för en del av substanserna men det förekom också stor variation i redovisade halter mellan provtagningstillfällena. I tidigare studier för att utreda reningseffekten hos de mer konventionella läkemedelsreningsteknikerna rapporteras reduktionsgrader på 80–90 % för ozon och 90–95 % för GAK. I båda fallen förutsätts att vattnet är väl biologiskt renat före reningssteget och viss variation i reningsresultat kan förväntas beroende på driftförutsättningar (Cimbritz & Mattsson, 2018). Utifrån de allmänna hänsynsreglerna i Miljöbalken, med krav på bästa möjliga teknik men också skälighetsbedömningar utifrån ekonomiska och miljömässiga avvägningar, anses det rimligt att ställa krav utifrån vad de tillgängliga reningsteknikerna kan förväntas ge. Baserat på de erfarenheter som erhållits i denna studie anses en reningsgrad på ca 80 % vara rimligt.

9 Slutsatser och rekommendationer

De huvudsakliga slutsatserna från studien sammanfattas nedan:

- De 32 ämnen som analyserades på Borlänge ARV förekommer i sådana halter som vanligtvis förekommer i svenska avloppsreningsverk undantaget losartan och paracetamol. Koncentrationen losartan är betydligt högre i det utgående vattnet, medan halterna paracetamol är betydligt lägre.
- Flödet i recipienten, Dalälven, är stort i förhållande till utgående flöde från reningsverket. PEC/PNEC-kvoterna är betydligt lägre än 1 vilket innebär att det är låg risk för negativ påverkan på organismer. En reduktion av substanserna på 80 % skulle minska risken ytterligare. Det skulle även vara ett steg i rätt riktning mot att uppnå miljö kvalitetsmålet *En giftfri miljö*. Risken för synergieffekter i recipienten genom en potentiell samverkan med andra substanser skulle också minska.
- Den nya läkemedelsreningstekniken MAK som utvärderats i studien visade att ca 90 % reduktion av många läkemedel kan uppnås i laboratorieskala vid en koncentration på 100 mg MAK/l och en kontaktid på 30–60 min. Pilotförsöket visade liknande reduktionsgrader efter den första körningen och den magnetiska separationen var visuellt 100%. Under den här studien var det inte möjligt att bestämma potentialen till återanvändning (recirkulation) av MAK och optimal dosering av ny MAK. Doseringen av MAK är en viktig driftparameter för en fullskalig anläggning.
- En teoretisk dimensionering av en fullskalig MAK-anläggning har genomförts i studien och jämförts med en motsvarande GAK-anläggning. Investeringsbehovet för den tänkta MAK-anläggningen bedöms vara 33 MSEK, motsvarande GAK-anläggning bedöms kosta 38 MSEK (utan förfiltering). Driftkostnaderna för MAK har bedömts till 1,8 MSEK/år (med en MAK-dosering på 5 %, vilket motsvarar 5 mg MAK/l renat avloppsvatten vid Borlänge ARV) och för GAK 3,8 MSEK/år (kolbyte efter 15 000 filtervolym). Det finns dock osäkerheter i både investerings- och driftkostnadskalkylerna, framför allt för MAK-anläggningen, eftersom den ännu inte har testats i full skala och recirkulation av MAK (och MAK-dosering) inte har kunnat utvärderas än. Det finns möjlighet att sänka driftkostnaderna genom att t.ex. sänka MAK-dosen. Om MAK-dosen sänks till 2 % (2 mg MAK/l renat avloppsvatten vid Borlänge ARV) minskar driftkostnaden till 0,9 MSEK/år. Ett uppströms filtersteg, exempelvis skivfilter eller sandfilter skulle öka investeringsbehovet med ca 16 MSEK.
- MAK har potential att bli en kostnadseffektiv metod för att avlägsna mikroföroreningar ur renat avloppsvatten men det behövs vidare utredning innan fullskalig implementation.
- Det finns olika tekniker för läkemedelsrening men det är svårt att avgöra vilken teknik som är mest lämplig för Borlänge ARV. Val av tekniklösning och

utformning av anläggningen måste göras med hänsyn till eventuella framtida reningskrav.

Utifrån vad som framkommit i studien lämnas följande rekommendationer:

- Kommuner/vattenbolag, konsulter och entreprenörer behöver svenska riktlinjer och en sammanfattning av alla pågående studier för att underlätta planering och projektering av läkemedelsreningsanläggningar i full skala.
- Följande måste utredas vidare för att ge mer information till hur en MAK-anläggning i full skala kan dimensioneras, och därigenom kostnadsberäknas, samt vilka reningsresultat som kan förväntas:
 - Koncentration av MAK och uppehållstid i kontakttanken, recirkulation och därmed förbrukning av MAK.
 - Teknisk utrustning för magnetisk separation vid högre flöden.
 - Lämpliga sensorer för övervakning. Med väl valda driftindikatorer kan sensorer i realtid mäta effektiviteten i avskiljandet av läkemedel och ge underlag till regleringen av tillsättande av nytt MAK till processen.
- Om det beslutas att gå vidare med att bygga en läkemedelsreningsanläggning vid Borlänge ARV föreslås en modulbaserad och flexibel lösning. Anläggningen bör projekteras med möjlighet att bygga ut den för att t.ex. kunna rena större flöden, installera ett förfiltreringssteg eller en kompletterande ozonanläggning om detta visar sig vara nödvändigt.

10 Referenser

- Baresel, C., Magnér, J., Magnusson, K., & Olshammar, M. (2017). *Tekniska lösningar för avancerad rening av avloppsvatten*. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet.
- Baresel, C., Palm Cousins, A., Hörsing, M., Ek, M., Ejhed, H., Allard, A.-S., . . . Sörh, S. (2015). *Pharmaceutical residues and other emerging substances in the effluent of sewage treatment plants*. Stockholm: IVL Svenska Miljöinstitutet.
- Bundesamt, U. (2019). *Umwelt Bundesamt*. Hämtat från Database - Pharmaceuticals in the environment: <https://www.umweltbundesamt.de/en/database-pharmaceuticals-in-the-environment-0>
- Cimbritz, M., & Mattsson, A. (2018). *Reningstekniker för läkemedel och mikroföroreningar i avloppsvatten - Redovisning av åtta projekt som fått medel från Havs- och vattenmiljöanslaget 2014-2017*. Göteborg: Havs- och vattenmyndigheten.
- Cimbritz, M., Tumlin, S., Hagman, M., Dimitrova, I., Hey, G., Mases, M., . . . la Cour Jansen, J. (2016). *Rening från läkemedelsrester och andra mikroföroreningar*. Stockholm: Svenskt Vatten Utveckling.
- ECHA. (den 25 10 2019). *Candidate List of substances of very high concern for Authorisation*. Hämtat från ECHA - European chemicals agency: <https://www.echa.europa.eu/candidate-list-table>
- EPA. (2007). Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment and Biosolids by HPLC/MS/MS.
- EU 2015/495. (u.d.). Kommissionens genomförandebeslut av den 20 mars 2015 om upprättande av en bevakningslista över ämnen för unionsomfattande övervakning inom vattenpolitikens område i enlighet med Europaparlamentet och rådets direktiv 2008/105/EG.
- EU 2018/840. (u.d.). Kommissionens genomförandebeslut av den 5 juni 2018 om upprättande av en bevakningslista över ämnen för unionsomfattande övervakning inom vattenpolitikens område i enlighet med Europaparlamentet och rådets direktiv 2018/105/EG.
- Falås, P., Andersson, H., Ledin, A., & la Cour Jansen, J. (2012). Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants. *Water Science & Technology*, 783-791.
- Hao, W. (2014). *Refining of hydrochars/ hydrothermally carbonized biomass into activated carbons and their applications*. Stockholm: Institutionen för material- och miljö kemi (MMK), Stockholms universitet.
- Hernandez-Maldonado, A., & Blaney, L. (2015). Advances in analysis, treatment technologies, and environmental fate of emerging contaminants. *Journal of hazardous materials*, 282, 1.
- HVMFS 2013:19. (u.d.). Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten, 2013-09-01, senast uppdaterad 2019-01-01.
- IVL. (den 14 05 2019). *Nu invigs den fullskaliga anläggningen för läkemedelsrening i Simrishamn*. Hämtat från IVL Svenska Miljöinstitutet: <https://www.ivl.se/toppmeny/pressrum/pressmeddelanden/pressmeddelande---arkiv/2019-05-14-nu-invigs-den-fullskaliga-anlaggningen-for-lakemedelsrening-i-simrishamn.html>
- Kompetenzzentrum Mikrostoffe.NRW. (2016). *Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination*.
- Kompetenzzentrum Mikrostoffe.NRW. (den 01 05 2018). *Mikroschadstoffelimination in kommunalen Kläranlagen in NRW*. Hämtat från <https://www.masterplan->

- wasser.nrw.de/fileadmin/user_upload/Tatenbank/Projektsteckbriefe_PDF/180528_Karte_inklListe_Webseite.pdf
- Larsson, D., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Pettersson, M., Berg, H., Olsson, P.-E., & Förlin, L. (1999). Ethinyloestradiol - an undesired fish contraceptive? *Aquat. Toxicol.* 45, 91-97.
- Läkemedelsverket. (2015). *Miljöindikatorer inom ramen för nationella läkemedelsstrategin (NLS), Rapport från CBL-knasliet*. Läkemedelsverket.
- Mases, M., Wärrf, C., Öhrström, E., & Niclas, Å. (2017). *Kostnadsbeömningar för införande av tekniker för avskiljning av svårnedbrytbara ämnen*. Sweco Environment.
- Menge, J. (2016). treatment of Wastewater for Re-use in the Drinking Water System of Windhoek. *Water Institute of Southern Africa Conference*, (s. 13).
- Micropoll. (den 23 10 2019). *VSA-plattformen "Mikropollutants Process Engineering"*. Hämtat från https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Anlagen/191003_Liste_MV-Stufe_Etapes_MP.pdf
- Mulder, M., Antakyali, D., & Ante, S. (2015). *Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants - General Cost Estimates for the Netherlands based on Implemented Full Scale Post Treatments of Effluents of Wastewater Treatment Plants in Germany and Switzerland*. STOWA and Waterboard the Dommel, The Netherlands.
- Naturvårdsverket. (2017). *Avancerad rening av avloppsvatten för avskiljning av läkemedelsrester och andra oönskade ämnen*. Rapport 6766.
- Noguera-Oviedo, K., & Aga, D. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of hazardous materials*, 316, 242-251.
- Oaks, L. J., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., . . . Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 630-633.
- Petrie, B., Youdan, J., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2016). Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1431, 64-78.
- Richardson, S., & Ternes, T. (2017). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 90(1), 398-428.
- Routledge, E., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, G., Waldock, M., & Sumpter, J. (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW effluents. 2. In vivo responses in trout and roach. *Environmental Science & Technology*, 1559-1565.
- Sadaria, A. M., Sutton, R., Moran, K., Teerlinj, J., Brown, J. V., & Halden, R. U. (2017). Passage of fiproles an imidacloprid from urban pest control uses through wastewater treatment plants in northern California, USA. *Environmental toxicology and chemistry* 36(6), 1473-1482.
- SMHI. (den 29 oktober 2019). *SMHI Vattenwebb*. Hämtat från <https://vattenwebb.smhi.se/modelarea/>
- Svahn, O. (2016). *Tillämpad miljöanalytisk kemi för monitorering och åtgärder av antibiotika- och läkemedelsrester i Vattenriket*. Lund: Lunds Universitet.
- Svahn, O., & Björklund, E. (2016). Increased electrospray ionization intensities and expanded chromatographic possibilities for emerging contaminants using mobile phases of different pH. *Journal of Chromatography B*, 1033, 128-137.

- Svahn, O., & Björklund, E. (2017). *Läkemedelsutsläpp från Skånska avloppsreningsverk 2017: ett utvecklings- och samarbetsprojekt på Högskolan Kristianstad i samarbete med region Skåne och 6 skånska reningsverksaktörer*. Kristianstad: Högskolan Kristianstad.
- Svahn, O., & Björklund, E. (2019). Extraction Efficiency of a Commercial Espresso Machine Compared to a Stainless-Steel Column Pressurized Hot Water Extraction (PHWE) System for the Determination of 23 Pharmaceuticals, Antibiotics and Hormones in Sewage Sludge. *Applied Sciences*, 9(7), 1509.
- Svahn, O., & Björklund, E. (2019a). Simple, fast and inexpensive large "whole water" volume sample SPE-loading using compressed air and finely ground sand. *Analytical methods*, 11(7), 894-896.
- Svahn, O., & Björklund, E. (2019b). High Flow-Rate Sample Loading in Large Volume Whole Water Organic Trace Analysis Using Positive Pressure and Finely Ground Sand as a SPE-Column In-Line Filter. *Molecules*, 24(7), 1426.
- Sweco. (2017). *KOSTNADSBEDÖMNINGAR FÖR INFÖRANDE AV TEKNIKER FÖR AVSKILJNING AV SVÅRNEDBRYTBARA ÄMNEN*. Sweden Water Research AB - RESVAV läkemedelsrening.
- Svedin, U. (den 04 09 2017). *Regeringen satsar på läkemedelsrening*. Hämtat från Corren: <https://www.corren.se/nyheter/regeringen-satsar-pa-lakemedelsrening-om4799484.aspx>
- Umwelt Bundesamt. (2019). *Database - Pharmaceuticals in the environment*. Hämtat från: <https://www.umweltbundesamt.de/en/database-pharmaceuticals-in-the-environment-0> [2019-12-13]

Bilaga 1 - Analyserade ämnen

De analyserade ämnena, dess CAS-nummer och MQL (method quantification limit) presenteras tillsammans med Havs- och Vattenmyndighetens (HaV) bedömningsgrunder – årsmedelvärden och maximal tillåten koncentration (ng/l) – för "God status" för ytvatten, Predicted No Effect Concentration (PNEC) för substanserna samt dess huvudsakliga användningsområden.

Ämne	CAS	MQL (ng/l)	Årsmedelvärde (enligt HaV:s bedömningsgrunder) (ng/l)	Maximal tillåten konc. (enligt HaV:s bedömningsgrunder) (ng/l)	Predicted No Effect Concentration (PNEC) (ng/l)	Användningsområde
Acetamiprid	135410-20-7	0,2			500***	Bekämpningsmedel
Amoxicillin	26787-78-0	200				Antibiotikum
Atenolol	29122-68-7	2			-	Betablockerare, blodtryckssänkande
Azitromycin	83905-01-5	2			19***	Antibiotikum
Bensotriazol	95-14-7	2			-	Korrosionsskyddsmedel
Bisfenol A	80-05-07	20	1 600*	2 700*	-	Plastkemikalie, hormonstörande
Ciprofloxacin	85721-33-1	10		100*	5**	Antibiotikum
Citalopram	59729-33-8	1			-	Antidepressiv
Diklofenak	15307-86-5	2	100*		50***	Antiinflammatorisk
Doxycyklin	564-25-0	10				Antibiotikum
Erytromycin	114-07-8	0,5			200***	Antibiotikum
Flukonazol	86386-73-4	0,3			-	Svampinfektioner
Furosemid	54-31-9	5			-	Vätskedrivande, hjärtsvikt
Ibuprofen	15687-27-1	100			1 000*	Antiinflammatorisk, smärtstillande
Imidaklopid	138261-41-3	2	5		8,3***	Bekämpningsmedel
Karbamazepin	298-46-4	0,5			2 500**	Antidepressiv
Ketokonazol	65277-42-1	15			-	Svampinfektioner
Klaritromycin	81103-11-9	2			120***	Antibiotikum
Losartan	114798-26-4	1			1 000 000**	Blodtryckssänkande
Metoprolol	37350-58-6	2			7300**	Betablockerare, blodtryckssänkande
Metotrexat	59-05-02	2			-	Cytostatika
Naproxen	22204-53-1	10			640**	Antiinflammatoriskt, smärtstillande
Oxazepam	604-75-1	1			-	Ångstdämpande, lugnande
Paracetamol	103-90-2	2			36**	Smärtstillande
PFOA	335-67-1	5			-	PFAS-ämne
PFOS	1763-23-1	5	0,65	36 000	-	PFAS-ämne
Propranolol	525-66-6	2			230****	Betablockerare, blodtryckssänkande
Sertralin	79617-96-2	1			-	Antidepressiv
Sulfametoxazol	723-46-6	2			600**	Antibiotikum
Tramadol	27203-92-5	10			-	Smärtstillande, opioider
Trimetoprim	738-70-5	1			100**	Antibiotikum
Venlafaxin	93413-69-5	1			-	Antidepressiv
Zolpidem	82626-48-0	0,5			-	Sömnmedel
Östron (E1)	53-16-7	0,2			3,6***	Steoridhormon

* Ur HVMFS 2013:19. God status: Medelvärde på årsnivå respektive maximal tillåten koncentration, uppmätt vid ett enskilt måttillfälle. Vattenmyndigheterna får, i enlighet med förfarande uttryckt i bilaga I del B punkt 2 stycke 2 i direktiv 2008/105/EG, dock tillämpa statistiska metoder för bedömning av efterlevnaden av dessa värden.

** www.fass.se

*** EU:s watch list

**** www.astrazeneca.com

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

BEHANDLING AV LÄKEMEDELSRESTER VID KOMMUNALA AVLOPPSRENINGSVVERK –TYPFALL BORLÄNGE AVLOPPSRENINGSVVERK, AB BORLÄNGE ENERGI.

Laboratory and Pilot- scale of the removal of pharmaceutical wastes from Borlänge wastewater

Summary

This report revolves around the laboratory scale removal of pharmaceutical residues from treated wastewater emanating from Borlänge municipal WWTP, using magnetic activated carbon (MAC) to provide an effective solution to purify the wastewater. MAC was produced from biomass feedstock via pyrolysis process and evaluated as an environment-friendly and low-cost green adsorbent for up to 30 different pharmaceutical compounds. By varying the concentration of MAC dose during the adsorption process, a highly efficient removal (%) of pharmaceuticals has been achieved a 90% by adding 100 mg/L of a MAC dose for 60 min contact time. Based on our lab-scale results, we operated this technology for a small pilot- scale (30 L volume) in order to evaluate the possibility to apply it in the real field. The result of overall removal efficiency % of pharmaceuticals via single-stage MAC set up in range of 80% in pilot-scale. The pilot- scale results proved that the treated wastewater preferably should be filtrated before applying the MAC adsorption in order to reach the goal of high pharmaceuticals uptake and re-use of the material. This is a preliminary study may provide a green route for transforming biomasses to MAC. It would be a promising low-cost adsorbent for removal of pharmaceutical wastes. In addition, this work provided us the understanding of possible adsorption technology using MAC for a possible future investment project.

Bakgrund

Staten har via Naturvårdsverket initierat en uppgradering av de kommunala avloppsreningsverken med avseende på behandling av läkemedelsrester. Staten kan tillhandahålla upp till 90 % av kostnaderna för kommunerna. AB Borlänge Energi genomför under 2019 en förstudie som identifierar behov av riktade åtgärder för begränsning av utsläpp av läkemedel Samtidigt fokuserar också studien på att i möjligaste mån omfatta andra svårnedbrytbara substanser i avloppsvattnet. Förstudien skall ge en vägledning/uppfattning om tänkbara teknikval och kostnader för ett eventuellt framtida skarpt investeringsprojekt. I studien ingår ett antal steg till behandling av läkemedelsrester från Borlänge avloppsreningsverks på Magnetiskt aktiverat pulvriserat kol.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

En utvärdering med pilotförsök på plats med en så kallad magnetisk/aktiverad kolreaktor för att klarlägga de verkliga möjligheterna till en relevant användning av adsorption/separation av läkemedelsrester på aktiverat kol. Magnetiskt aktiverat pulvriserat kol underlättar filtreringen och återanvändning av kolet. Pilotförsöken planeras bedrivas på plats, och med renat avloppsvatten från utgående samlingskanal.

Introduction

Pharmaceutical wastes are becoming one of the major environmental pollutants, passing our wastewater treatment plants causing negative effects on human health and ecosystems. Today, the wastewater treatment plants are not able to clean the water from multiple medical substances which follow the outgoing water to the recipient, still with the ability to affect biological processes. Pharmaceutical substances that is collected in sludges in the wastewater treatment plants can end up in nature and on farmlands. People are exposed to pharmaceutical residues through drinking water and eating food, especially from fish. Therefore, the widespread occurrence of pharmaceuticals in water brings into light inefficacy of conventional methods of water and wastewater treatment and there is a growing consensus that alternative technologies must be implemented to optimize uptake of micropollutants. Various tertiary and advanced treatment techniques have been revealed as a promising treatment such as ozonation [1, 2] and adsorption on activated carbon.[3] Adsorption process is an efficient and proven technology for wastewater treatment due to easy to operate, environmentally friendly and low-cost. Activated carbon (AC) is currently the most commonly used adsorbents for cleaning up polluted effluents and adsorption of organic molecules. Carbon material used mostly today for water treatment is granulated carbon (GAC). Powderized activated carbon (PAC) has received attention due to faster kinetics and higher specific up-take capacity. [4] PAC materials are more effective than GAC materials due to combination of small particle size (micrometer scale) and high surface area ($>1000 \text{ m}^2/\text{gram}$). The amalgamated surface area of all PAC particles are several powers of magnitudes (>100) higher than for the same weight of GAC. To obtain the same active surface area in the reactor much smaller inventory of PAC is thus needed compared with GAC. Separation of PAC from large flow of water is however a problem since it normally needs filtration in a sand filter or an equivalent treatment step.[5] Mechanical filtration of water implies pressure drop over the filter that requires energy. The ideal solution would thus be PAC material and a separation without any pressure drops even for large flows of water.

Iron oxide nanoparticles embedded in PAC demonstrates high superparamagnetic properties, high surface area and small particle size. [6] The magnetic fields from each embedded iron nanoparticles are aligned only in presence of an external magnetic

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

field that renders the entire particle to become magnetic and can be separated from the liquid. Magnetic separation is therefore a promising candidate technology for separation of micro sized activated carbon particles from liquids. Especially in applications with high flow rate, e.g. WWTP, and without rendering significant pressure drops and high energy consumption. The objective for this project is to visualize and test an innovative separation method for WWTP application.

In this study MAC composites were synthesized and tested in laboratory and pilot application for removal of identified types of pharmaceutical compounds wastes in Borlänge treated wastewater. As we know this approach is not reported in literature. Magnetic activated carbon (MAC) adsorbents for removal of pharmaceuticals at WWTP is an innovative approach with a large potential for environmental and economic benefits. MAC used in this project was invented at Stockholm University program Berzellii Center for Porous Materials and funded by Vinnova and Biokol.

Experimental Design

This experimental part is split in three subsections:

1) MAC production & pre-study on sorption of pharmaceuticals from treated Borlänge wastewater

In this stage, a porous MAC derived from biomass feedstock have been successfully synthesized and modified with high surface area, total pore volume and magnetism properties in order to make it more effective for this application as shown in table 1. Biokol's patented MAC (WO2014/027953A1) is considered to be suitable for the environmental application on Borlänge wastewater. The pre-study focused on the evaluation of MAC efficiency as an adsorbent for a wastewater treatment application and a comparison was also made with a commercial powder activated carbon [7](PAC- Norit GSX, as a reference) to remove a mixture of 30 types of micropollutants i.e. antibiotic, hormones, PFAS, etc. from the effluent from Borlänge WWTP without any extra pretreatment. Table 2 shows physical and chemical properties of the 30 investigated pharmaceuticals at Borlänge WWTP. The value of acid dissociation constant (pK_a) give us information about protonation donor and species of pharmaceuticals in the aqueous solution. Hence, both pH and pK_a values play an important role to understand the kinetics and adsorption behaviour on MAC.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

Table 1. Characterization of MAC and PAC [7]

	MAC 	Commercial PAC
BET surface area (m ² /g)	2366	950
Total pore volume (cm ³ /g)	1.33	-
Micropore volume (cm ³ /g)	0.90	-
Mesopore volume (cm ³ /g)	0.43	-
Saturated magnetic value (emu/g) ²	12.1	-

Adsorption experiments were conducted by mixing 50 mL of treated wastewater (pH= 7.85) from Borlänge WWTP, containing a mixture of 30 different types of identified pharmaceutical residues with 100 mg/L of MAC and PAC dose. The mixture was subjected to continuous shaking for 60 min at room temperature. Then, the MAC particles were completely separated from the aqueous phase by an external magnet after 30 second as presented in Figure 1. The removal efficiency % of pharmaceuticals were determined by equation 1.

$$Removal\ Efficiency\ \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (1)$$

Where C_i is the initial concentration of pharmaceuticals (ng/L) and C_f is the final concentration of pharmaceuticals after adsorption (ng/L).

Table 2. Physico-chemical characteristics of the 30 investigated pharmaceuticals at Borlänge WWTP [8].

	M.W. (g/Mol)	Chemical Formula	pK _a
Acetamiprid	222.6	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	0.7
Atenolol	266.34	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	9.6
Bisphenol A	228.29	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	9.6
Carbamazepine	236.27	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	n.a.
Ciprofloxacin	331.34	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	6.09
Citalopram	324.4	C ₂₀ H ₂₁ FN ₂ O	9.78
Clarithromycin	747.95	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	8.99
Diclofenac	296.15	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	4.15
Erythromycin	733.93	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	8.88
Furosemide	330.74	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₂ O ₅ S	3.9
Estrone	270.4	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	10.33
Fluconazole	306.27	C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O	1.76

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

Ibuprofen	206.28	$C_{13}H_{18}O_2$	4.9
Imidacloprid	255.66	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	n.a.
Ketoconazole	531.4	$C_{26}H_{28}Cl_2N_4O_4$	3.96 (amine); 6.75 (imine)
Losartan	422.9	$C_{22}H_{23}ClN_6O$	5.5
Methotrexate	454.4	$C_{20}H_{22}N_8O_5$	4.7
Metoprolol	267.36	$C_{15}H_{25}NO_3$	9.7
Naproxen	230.26	$C_{14}H_{14}O_3$	4.15
Oxazepam	286.71	$C_{15}H_{11}ClN_2O_2$	1.55 (-C=N-) 10.9 (-OH)
Paracetamol	151.1	$C_8H_9NO_2$	9.5
PFOA*	414.1	$C_8HF_{15}O_2$	2.5, 2 to 3
PFOS*	538	$C_8F_{17}SO_3$	-3.3
Propranolol	259.34	$C_{16}H_{21}NO_2$	9.42
Sertraline	306.2	$C_{17}H_{17}Cl_2N$	n.a.
Sulfamethoxazole	253.28	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	1.97
Tramadol	263.37	$C_{16}H_{25}NO_2$	9.41
Trimethoprim	290.32	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	7.12
Venlafaxine	277.4	$C_{17}H_{27}NO_2$	10.09
Zolpidem	307.4	$C_{19}H_{21}N_3O$	5.65

n.a. = not available

* = are taken from Danish Environmental Agency, Environmental project No. 1665, 2015.

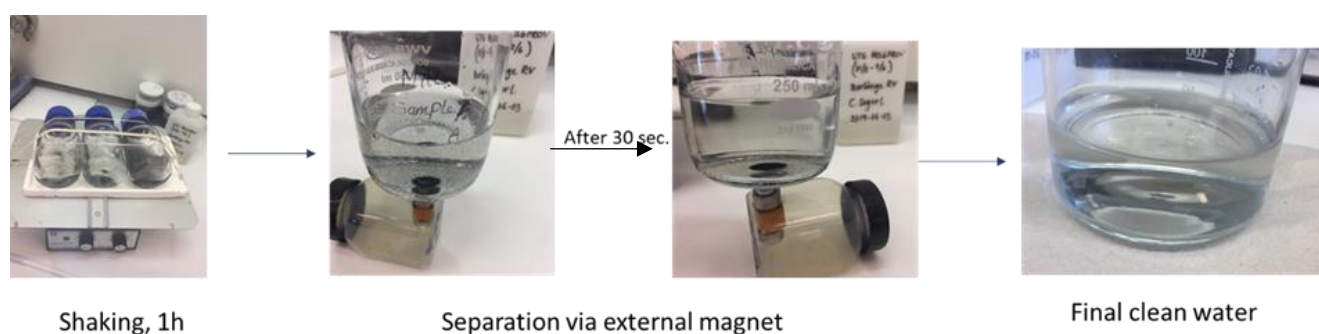


Figure 1. Adsorption experiment.

2) Optimization of adsorption parameters in lab-scale batch

In this stage, the focus was on optimization of the parameters that effect the removal efficiency (%) of pharmaceuticals from treated wastewater in lab- scale batch operation mode, such as concentration of MAC dose and retention time.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

a. Concentration MAC dose

Dose response tests were performed on treated Borlänge wastewater with MAC doses of 25 and 50 and 100 mg/L at 60 min contact time.

b. Contact time

Experiments were performed at different contact times: at 15-, 30 and 60 min, respectively were carried out on Borlänge wastewater with a MAC dose of 100 mg /L.

3) Small pilot-plant scale

Separator machine and water sample

The pilot-scale magnetic separator machine was ordered from a Magsy company, and transported to IVL, Hammarby Sjöstadsverket (Stockholm). Separation is facilitated by very strong permanent magnets. Multiple magnets are placed inside three rods. When the magnets are inside the rods magnetic particles will attach to the surface. To de-activate the rods the magnets are mechanically moved up-wards. 1 m³ of treated wastewater container was obtained from Borlänge WWTP which has been subject to conventional mechanical and biological treatment steps. The wastewater samples were un-filtrated, and MAC was mixed for each run. Temperature and pH of the treated wastewater were recorded before and after each experiment. The samples were frozen before being submitted for HPLC analysis. Experiments were performed with a MAC dose 100 mg/L for 30- and 60-minute contact time.



Figure 2. Separator machine (left pic.) and wastewater container (right pic.).

Sampling and data analysis

In this subsection, the analytical procedure was applied to all tested samples by HPLC-MS. The analysis of pharmaceuticals was carried out by Ola Svahn at Högsolan Kristianstad- (HRK).

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

Results and discussion

1) Pre-study on removal of pharmaceuticals from treated Borlänge wastewater

Objective: Pharmaceutical residues removal by comparing with commercial PAC and proprietary produced MAC on effluent from Borlänge WWTP without pretreatment. The result demonstrated that the removal efficiency % of produced MAC is $\geq 96\%$ for 24 pharmaceutical compounds as shown in Figure 3. Five type of pharmaceutical compounds are not detected at all, either before or after adsorption such as Methotrexate, Paracetamol, Ibuprofen and PFAS compounds. Sulfamethoxazole, Sertraline and BisphenolA uptake% were lower at 89, 82 and 78.8% respectively. The separation of commercial PAC from aqueous solution has been carried out using sand filter in order to analyze the sample by HPLC.

Commercial PAC and proprietary MAC have close removal efficiency results for the pharmaceutical residues from Borlänge treated wastewater. MAC was rapidly and easily separated from the test sample liquid after due adsorption time by using commercially available magnets.

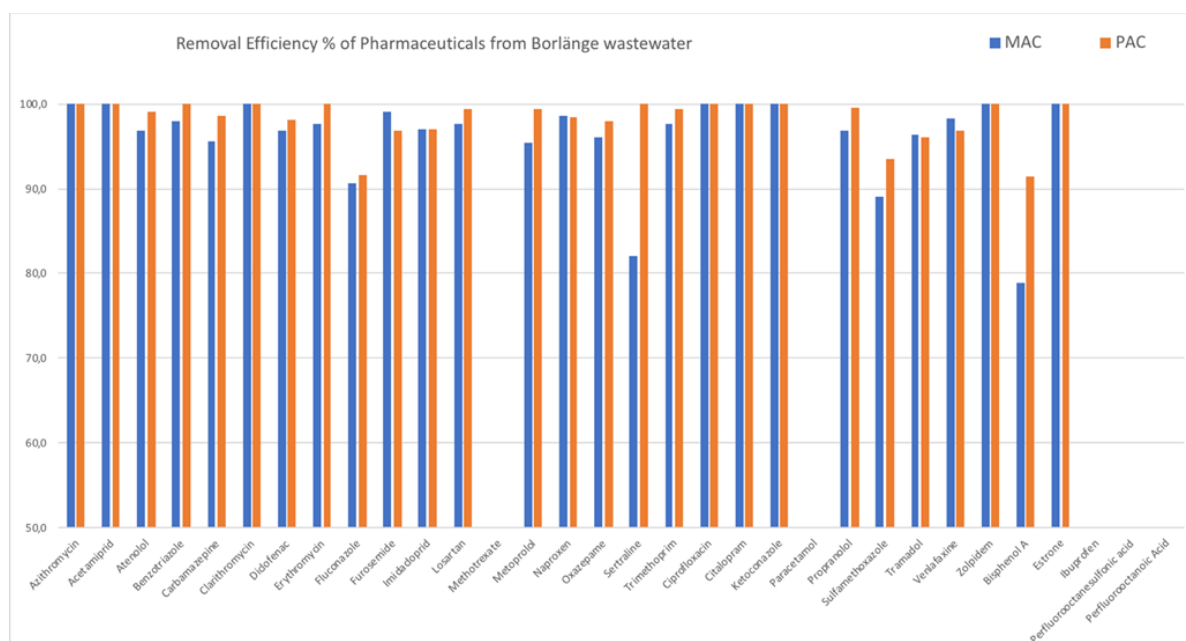


Figure 3. Comparison of synthetic MAC and commercial powder activated carbon (PAC- Norit GSX, as a reference) on removal efficiency % of pharmaceuticals from Borlänge unfiltered wastewater.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

2) Optimization of adsorption parameters for lab-scale batch

Objective: Validate initial settings and gain an understanding of the combinations of factors for optimal up-take of pharmaceuticals in real scale. In addition to high removal efficiency % result in the previous stage, Factors that could enhance removal efficiency were investigated. Hence, experiments investigating MAC concentration dose and contact time were performed on treated Borlänge wastewater in lab-scale.

2.a Concentration of MAC dose

MAC dose was tested on the treated wastewater of the Borlänge WWTP with three different MAC concentrations. The removal efficiency % for the overall pharmaceuticals at different MAC concentration dose showed large differences and could not be explained by kinetics logic as shown in Figure 4. The removal efficiency % reached was 52, 68 and 96 % for MAC dose 25, 50 and 100 mg/L, respectively. Our explanation for these variances is caused by different suspended solids concentrations in the water batches used. The second batch was not clean as the first batch and contained lots of visible suspended solid particles. These solid particles will affect negatively on the adsorption of MAC material and compromise the active surface by blocking porous sites. From this point of view, we decided with the team from Borlänge WWTP to filter this second wastewater batch by 0.45 μm filter paper in order to study the effect of a pre- filtration step on the removal efficiency % of pharmaceuticals.

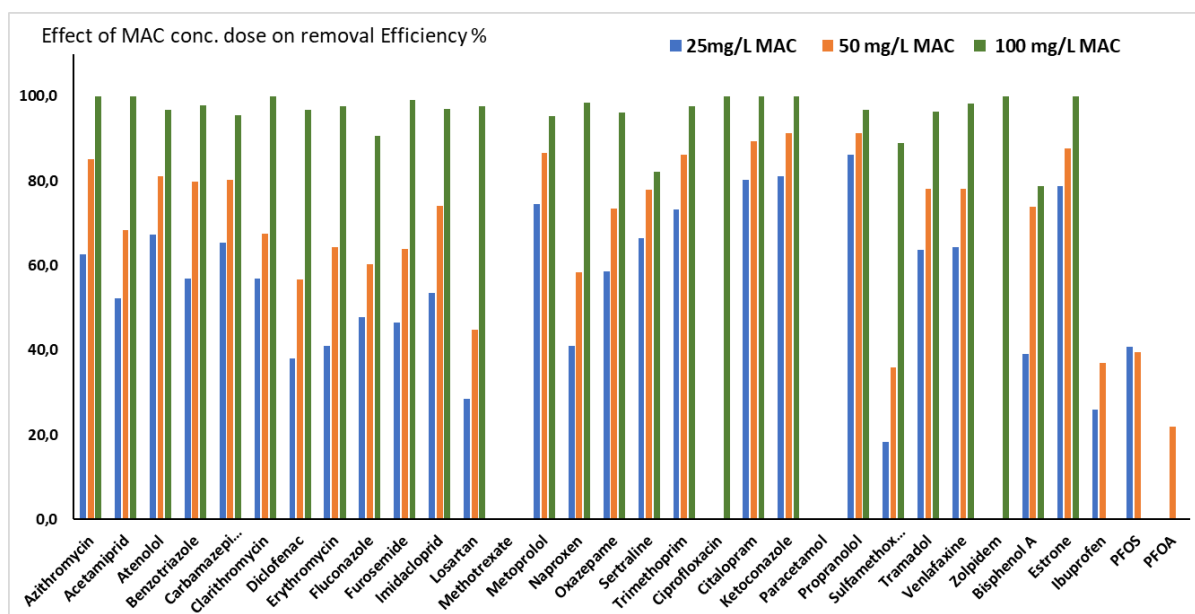


Figure 4. Effect due to the variation of concentration of MAC dose on Borlänge un-filtrated wastewater in lab-scale.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

From literature, F. Zietzschmann et al. 2015 reported that pre-filtration of WWTP effluent water sample with 0.45 μm pore size membrane filter does not impact on micropollutant adsorption.[9] Based on this, it was decided to filter the treated wastewater using hydrophilic 0.45 μm pore size filter paper. It was also observed that the color of wastewater was still a light yellowish color after filtration. Therefore, one experiment was repeated with the adsorption process of 50 mL of filtrated wastewater using 50 mg/L MAC dose for 60 min contact time. The filtration process led to significantly better results of total removal efficiency % of pharmaceuticals as presented in Figure 6. MAC concentration dose, 50 and 100 mg/L were applied on filtered wastewater to reach 85 and 96 % removal efficiency %, respectively. Thus, 100 mg/L MAC dose was chosen for next step and for pilot-scale operation.

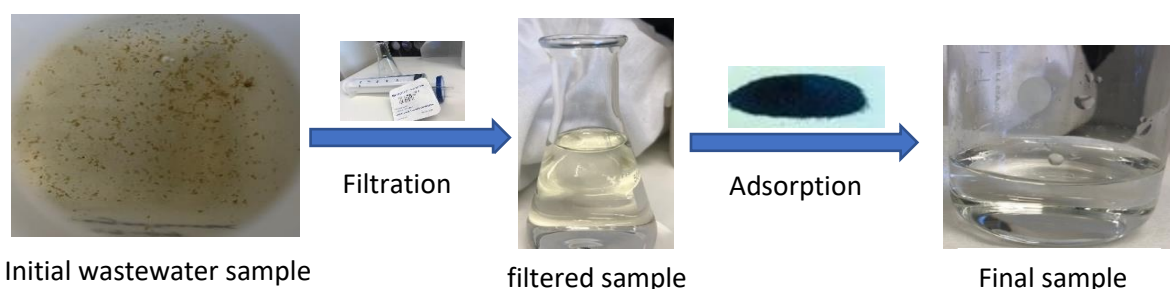


Figure 5. The filtration and adsorption process.

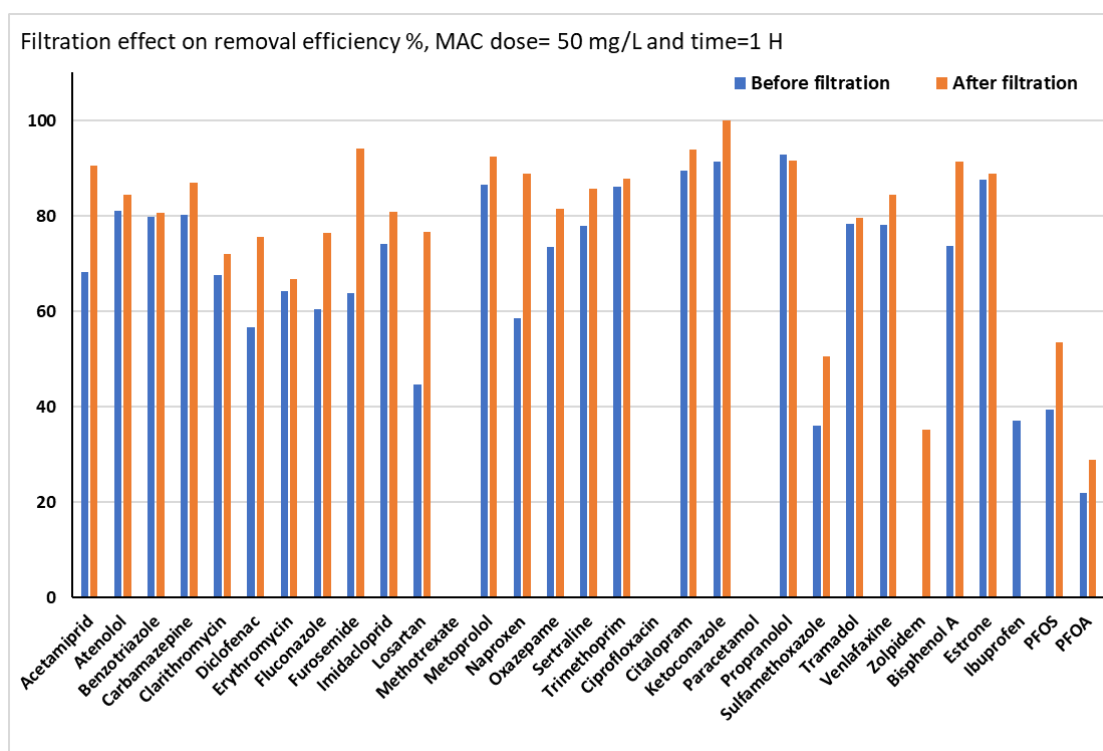


Figure 6. Effect of pre-filtration process.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

2.b. Contact time effect

Experiments investigated the effect of different contact times at 15-, 30 and 60 min were performed on the filtered effluent from Borlänge WWTP using a high concentration MAC dose of 100 mg/L. By increasing the contact time proved to have a considerable impact on the removal efficiency % of pharmaceuticals as shown in Figure 7. The largest increase was seen from 15 to 30 min, while a small increase was observed from 30 to 60 min. The overall removal efficiency % of pharmaceuticals reach to 68, 90 and 96% at 15-, 30- and 60-min contact time. Thus, 60 min is enough to achieve the goal of 90% removal of pharmaceutical in lab-scale.

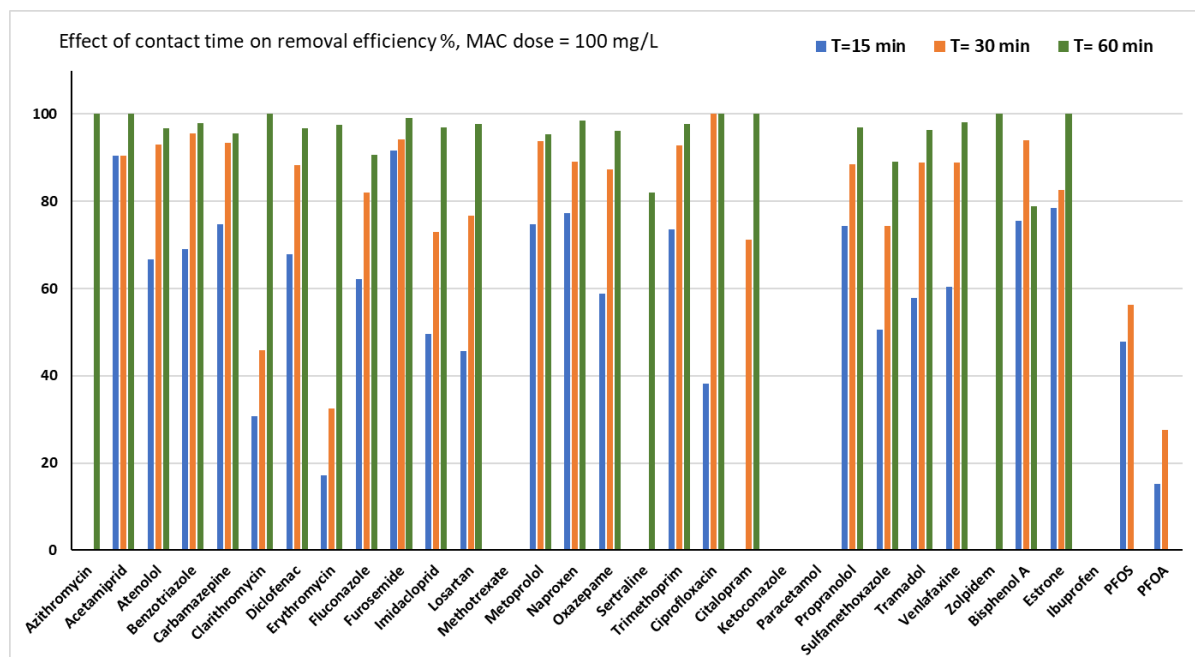


Figure 7. Effect due to the variation of contact time on Borlänge filtrated wastewater in lab-scale using 100 mg/L MAC dose.

3) Validate MAC in a small pilot-plant scale

3.a. Pilot-scale removal of pharmaceuticals from treated Borlänge wastewater

Objective: Pilot scale experiments to validate settings of all parameters for optimum removal efficiency of pharmaceutical residues using large volume (30 L). Second objective is to evaluate separation efficiency of MAC particles from the liquid.

Pilot-scale operation was performed with mixed treated wastewater without filtration. Each run, 30 L of wastewater mixed with 100 mg/L of MAC in tank and strongly recirculation by a pump for 60 min contact time. After adsorption time the water was pumped from tank 1 to tank 2. In Figure 8, shows visual recognized difference in color between un-treated and treated water. Separation of MAC particles from the water

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

was 100 % and no MAC particles was visible in tank 2 after passage through the magnetic separator. Removal efficiency of 19 types of pharmaceuticals are in the range of 90% as lab scale results showed. Methotrexate, Paracetamol, Ibuprofen and PFOS compounds are not detected at all. 8 out 32 type of pharmaceuticals achieved lower uptake% and there are variations between pilot and lab-scale results due to the quality of water batches. Treated wastewater received had suspended solid particles which effect on the adsorption kinetics. In line with this observation, we conclude that the wastewater should be filtrated before applying in MAC treatment in order to get high pharmaceuticals removal efficiency and re-use. Anyhow in general, the overall pilot-scale removal of pharmaceuticals by MAC adsorption exceeded 80%.



Figure 8. pilot-scale process.

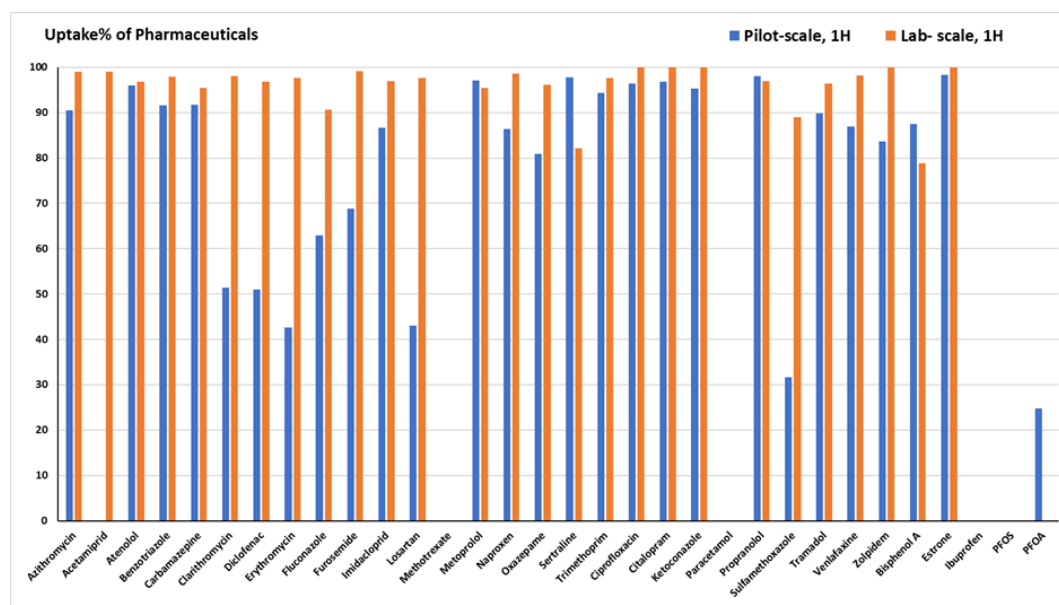


Figure 9. pilot-scale removal of pharmaceuticals using single-stage MAC as adsorbent.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

3.b. Recirculation of MAC tests in small pilot- plant scale

Objective: Since initial results are well above the purification goal, we studied the recirculation of MAC for 5-times cycle. The pilot experiments were operated with a focus on recirculation of MAC with the intention to exploit the full adsorption capacity of the loaded MAC particles as shown in figure 10. Experiments are carried out for 60-minute retention time without adding any fresh MAC for each cycle. During the experiments, we made three observations: 1) changing of color from yellowish of untreated wastewater to non-colored treated water, 2) increase of the pH was seen from initial effluent wastewater (7.62), to (8.7), and 2) the temperature from 4 °C to 16°C. pH changes are due to kinetics and exothermic adsorption mechanism on the surface of MAC. The major part of temperature increase is caused by the strong circulation pump used (600W). The results in figure 11 showed that the removal efficiency % of pharmaceuticals decrease from first cycle to third cycle to fifth cycle. This decrease in the removal is explained by following reason: we used a very small dose of MAC only 3 gram, so from practical point of view, during running loaded MAC dose from first cycle through second, third to fifth cycles, we observed clearly decreasing loading of MAC dosage in the water. This was caused by 77% amount of MAC particles (2.31 grams) was strongly connected to magnetic bar in the separator machine, that was not easily separated by flashing the water back, so the carbon trapped was not available for the proceeding step. A conclusion is thus to instead take advantage of the full capacity of the tank 100 liter and add corresponding larger amount of MAC and open the magnetic bar mechanically and release all the loaded MAC particles manually then add it to next stage. Carbon trapped inside tubing was very small about 10-15%. This loss is due to the set-up of the pilot and should not occur with larger automated magnetic separators which would be applied at full-scale.

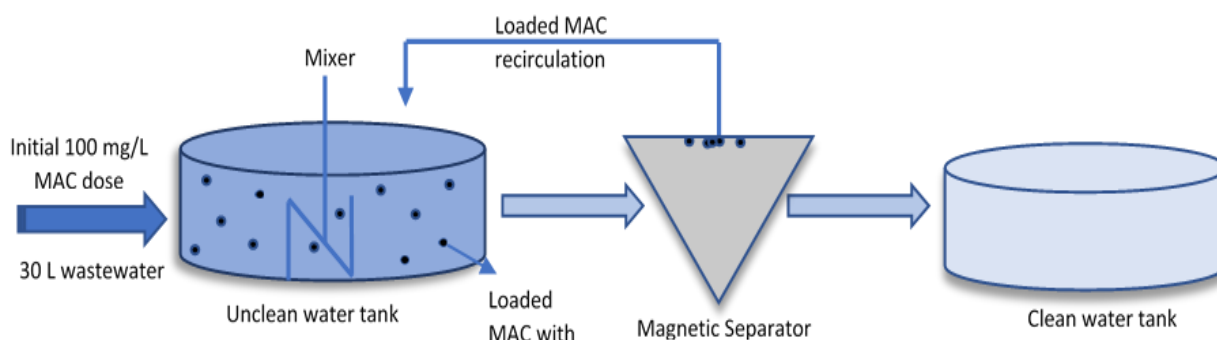


Figure 10. Schematic of a continuous flow recirculation process

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

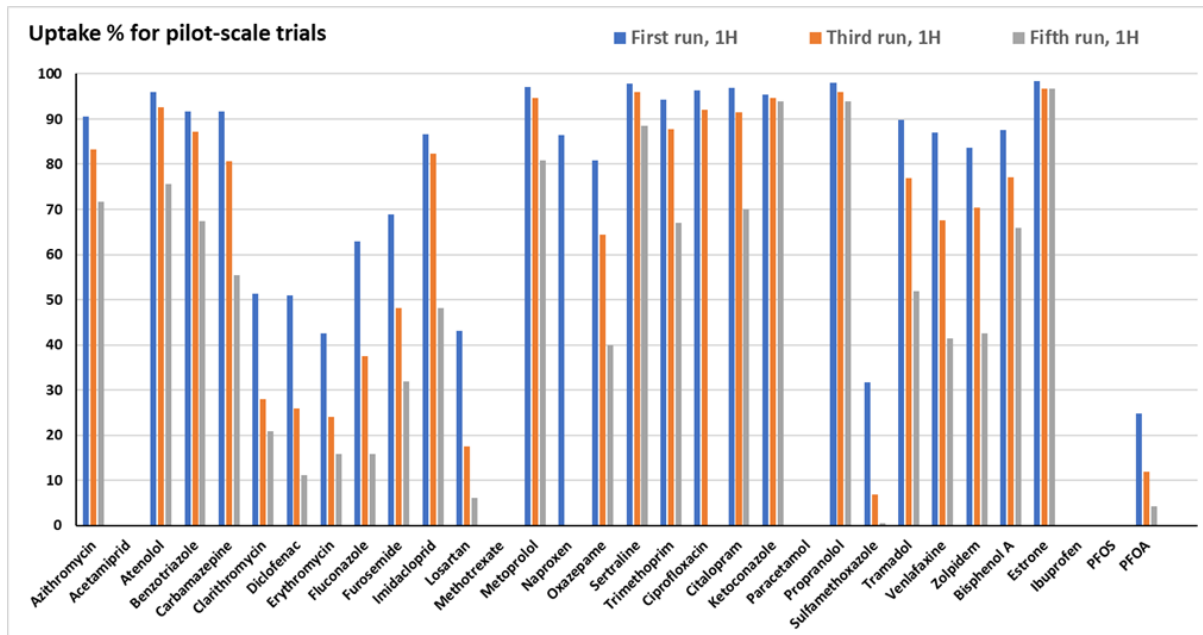


Figure 11. Removal using the recirculation of 100mg/L MAC dose and 60 min contact time.

4. Large- scale of MAC process.

A proposed implementation is laid out in Figure 12.

Outgoing water from the WWTP enters a tank to enable retention time for 30 or 60 minutes. MAC concentration in the tank could preferably be in the magnitude of 100 mg/L or even higher. Up-take of pharmaceuticals takes place during this phase. The water is mixed by means of a mechanical mixer.

The outgoing water passes through magnetic separators. All carbon particles will be attached to the strong magnets. Cleaned water without any carbon particles leaves the separator. The separator is automatic cleaned from carbon particles after due time suitable for saturation of the capacity for the rods. During separation of the attached carbon particles the water flow is blocked over the separator and goes via a by-pass. The automatic cleaning takes only minutes. Preferably 2 or 3 separators are deployed in parallel to obtain enough capacity.

Carbon that is retrieved from the magnetic separators passes through a device that automatic removes a small percentage (about 2-5%) for disposal. The rest (95%-98%) goes back to the tank. The same amount of fresh carbon as disposed is continuously dosed into the tank. The concentration of MAC in the tank is therefore kept at the desired concentration.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

Outgoing water after passage of the separator is continuously monitored by a sensor to indicate up-take efficiency and water quality. The monitoring of indicators could be based on optics or other sensor technologies. pH is also monitored. Data from the sensor is fed back to the removal unit and dosage unit. If for an example removal efficiency needs to be improved more carbon is dosed into the tank and corresponding amount is disposed. The installation is thus continuous and with automatic adaption of carbon dosage to meet changing incoming water qualities to obtain that out-going water has a low cargo of pharmaceutical compounds.

Example of real size magnetic separators for automatic cleaning is 250 mm. Flow capacity is 650 liter/hour as in Borlänge WWTP case, we suggest using between three to ten separator machine units in parallel in space around 10 m³ size. The power consumption is negligible.

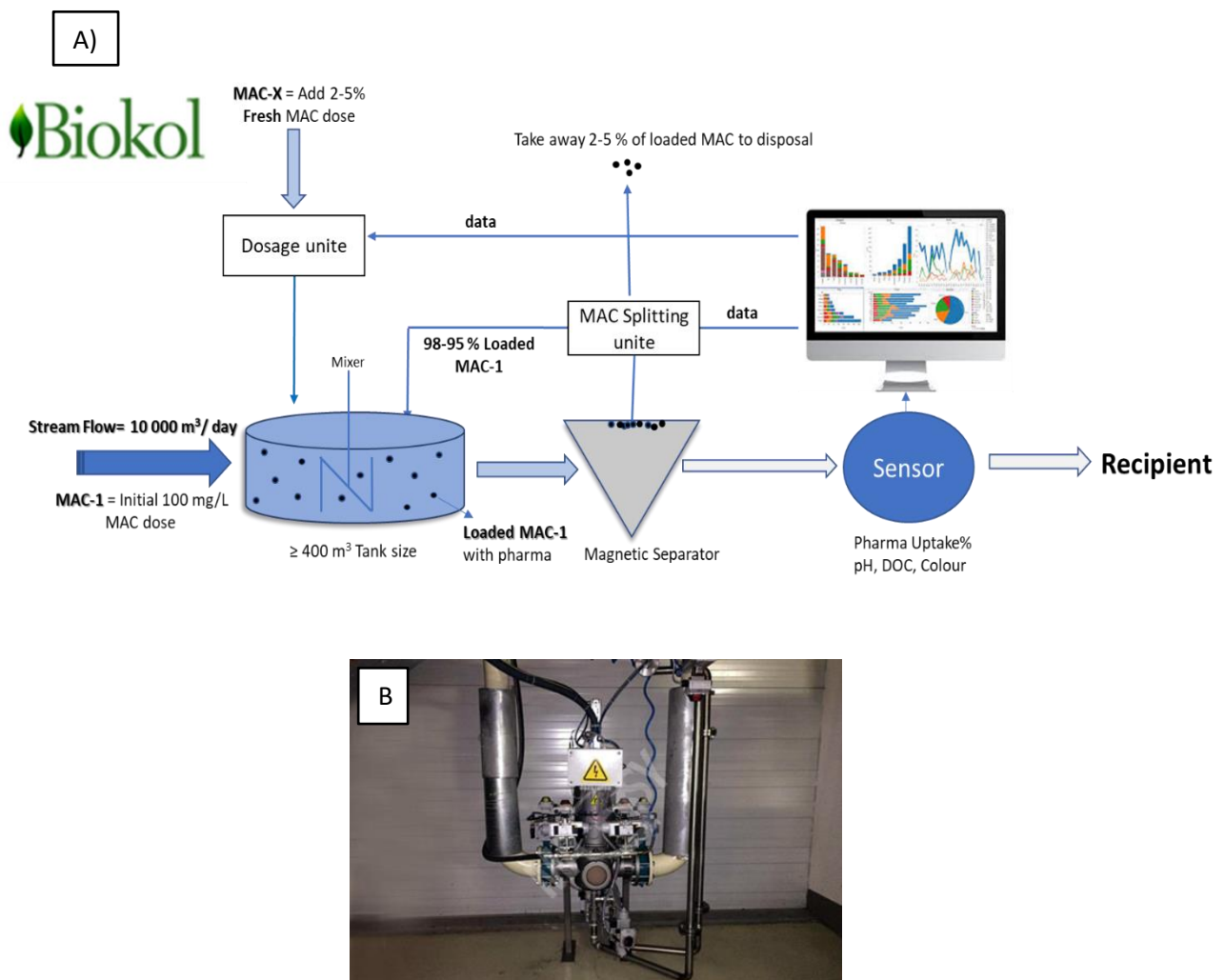


Figure 12. A) Proposed flowsheet design of validate MAC in a large- Scale. B) commerical magnetic separator machine in large-scale.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

Conclusion

This study presents an innovative technology for removal of micropollutants in treated wastewater before release into recipient.

Morphological and technical characteristics of magnetic activated carbon were successfully implemented to demonstrate efficient adsorption of micropollutants. Particle size of the carbon particles are in micro-meter scale. Each micro particle contains a high number of nano-scale magnetic iron oxides with super para magnetic properties. All magnetic fields are aligned in presence of external magnetic field and thus render the particle to become magnetic. When magnetic field is removed the particle becomes non-magnetic. Magnetic separation of “pregnant” carbon particles is enabled by means of strong permanent magnets. The carbon material can be retrieved and re-used until full saturation. The investigation of different parameters in the laboratory scale indicated that a high-level removal efficiency % of pharmaceutical residues was achieved with MAC dose (100 mg MAC/L) for 60-minute contact time.

The expected inventory of magnetic activated carbon (MAC) is very low compared with conventional methods using granulated carbon (GAC) and no need for backwashing due to clogging etc. The study provides thus a roadmap for a new green route for removal of micropollutants from water. Of course, it remains several practical issues to be studied before a regular large-scale implementation. Finally, this promising sustainable technology is being developed in Sweden but could also be applied for similar applications worldwide.

References

1. Maldonado, M.I., et al., *Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **138**(2): p. 363-369.
2. Östman, M., et al., *Effect of full-scale ozonation and pilot-scale granular activated carbon on the removal of biocides, antimycotics and antibiotics in a sewage treatment plant*. Science of The Total Environment, 2019. **649**: p. 1117-1123.
3. Mailler, R., et al., *Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(1): p. 1102-1109.
4. Yu, F., et al., *Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials*. Chemosphere, 2016. **153**: p. 365-385.
5. Kårelid, V., G. Larsson, and B. Björleinius, *Effects of recirculation in a three-tank pilot-scale system for pharmaceutical removal with powdered activated carbon*. Journal of Environmental Management, 2017. **193**: p. 163-171.

PHARMACEUTICALS TREATMENT PROTOCOL

6. Hao, W., et al., *Iron Oxide Nanoparticles Embedded in Activated Carbons Prepared from Hydrothermally Treated Waste Biomass*. ChemSusChem, 2014. **7**(3): p. 875-882.
7. Harris, P.J.F., Z. Liu, and K. Suenaga, *Imaging the atomic structure of activated carbon*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(36): p. 362201.
8. vom Eyser, C., et al., *Pharmaceutical load in sewage sludge and biochar produced by hydrothermal carbonization*. Science of The Total Environment, 2015. **537**: p. 180-186.
9. Zietzschmann, F., et al., *Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater*. Water Research, 2015. **83**: p. 52-60.

Bilaga 3 - Analysresultat

Koncentrationer (ng/l) i inkommande och utgående vatten samt i rejektvattnet från avvattning.

	Inkommande (ng/l)			Rejekt från avvattning (ng/l)			Utgående (ng/l)			MQL (ng/L)
	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	
Acetamidrid	0,692	0,540	0,784	2,22	1,84	2,11	0,515	0,663	0,616	0,2
Atenolol	840	908	979	500	471	496	918	964	993	2
Azitromycin	350	585	614	495	539	651	204	213	269	2
Benzotriazol	1 253	1 040	1 143	3 162	2 894	2 833	820	771	651	2
Bisfenol A	409	391	489	2 926	2 432	1 960	124	173	152	20
Ciprofloxacin	938,5	1 263	1 620	n.d.	n.d.	n.d.	197	205	269	10
Citalopram	577	695	810	132	133	189	508	439	435	1
Diklofenak	1 054	1 048	1 267	1 396	1 243	1 355	1 150	1 212	1 154	2
Erytromycin	27,4	28,2	52,6	48,5	40,3	60,5	81,8	70,2	89,0	0,5
Flukonazol	30,2	36,5	35,8	16,6	14,6	18,7	36,0	39,8	39,3	0,3
Furosemid	124	111	139	364	268	260	240	438	558	5
Ibuprofen	141 324	156 094	169 697	4 992	6 357	7 638	3 055	2 563	2 857	100
Imidakloprid	3,06	2,73	3,94	46,3	46,5	49,6	3,94	3,83	3,84	2
Karbamazepin	204	213	257	2 495	2 190	2 301	283	312	319	0,5
Ketokonazol	183	137	221	108	98,7	207	44,3	27,6	30,2	15
Klaritromycin	8,00	25,5	36,0	29,6	21,2	26,1	18,1	10,4	24,7	2
Losartan	1 453	1 690	1 803	5 495	5 135	5 572	2 179	2 138	2 182	1
Metoprolol	1 369	1 454	1 661	3 798	3 011	3 564	1 612	1 798	1 819	2
Metotrexat	15,6	18,1	20,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2
Naproxen	6 888	7 426	8 779	n.d.	n.d.	n.d.	487	460	597	10
Oxazepam	220	251	264	236	242	216	291	292	307	1
Paracetamol	25 870	23 638	29 057	56,0	n.d.	n.d.	28,1	38,5	165	2
PFOA	10,7	5,65	12,3	5,98	6,80	16,9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5
PFOS	70,2	72,0	92,1	65,9	68,2	167	9,50	5,64	7,17	5
Propranolol	80,1	81,3	104	123	124	139	74,6	80,6	85,2	2
Sertralin	24,5	25,5	33,1	182	197	237	11,02	8,77	8,30	1
Sulfametoxazol	351	374	370	n.d.	n.d.	n.d.	202	255	244	2
Tramadol	986	988	1 117	1 006	949	892	998	1 081	1 053	10
Trimetoprim	117	114	126	2,48	0,537	1,79	109	120	118	1
Venlafaxin	836	801	908	445	467	466	525	502	484	1
Zolpidem	4,68	4,02	4,34	58,9	52,3	56,6	5,18	4,35	4,23	0,5
Östron (E1)	54,2	55,9	63,8	429	313	230	25,0	24,2	23,9	0,2

MQL - Method Quantification Limit

LOQ - Limit Of Quantification

n.d. - Not detected

Bilaga 4 - Mängder

Mängder (ng/d) i inkommande och utgående vatten samt i rejektvattnet från avvattning. Reduktion beräknat från inkommande och utgående mängder.

	Inkommande (ng/d)			Rejekt från avvattning (ng/d)			Utgående (ng/d)			Reduktion (%)		
	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07	2019-02-05	2019-02-06	2019-02-07
Flöde (m ³ /d)	9 736	9 894	10 454	123	123	123	9 736	9 894	10 454			
Acetamiprid	6,74	5,34	8,20	0,273	0,227	0,260	5,02	6,56	6,43	25,5%	-22,8%	21,5%
Atenolol	8 178	8 987	10 235	61,6	58,0	61,0	8 938	9 539	10 376	-9,30%	-6,14%	-1,37%
Azitromycin	3 403	5 791	6 421	60,8	66,3	80,1	1 982	2 104	2 809	41,7%	63,7%	56,2%
Benzotriazol	12 198	10 290	11 948	389	356	348	7 981	7 629	6 805	34,6%	25,9%	43,0%
Bisfenol A	3 983	3 867	5 115	360	299	241	1 211	1 713	1 592	69,6%	55,7%	68,9%
Ciprofloxacin	9 137	12 498	16 933	n.d	n.d	n.d	1 921	2 030	2 811	79,0%	83,8%	83,4%
Citalopram	5 621	6 877	8 467	16,3	16,3	23,2	4 946	4 345	4 546	12,0%	36,8%	46,3%
Diklofenak	10 257	10 373	13 243	172	153	167	11 196	11 994	12 067	-9,15%	-15,6%	8,88%
Erytromycin	267	279	550	5,97	4,96	7,44	796	694	931	-199%	-149%	-69,3%
Flukonazol	294	361	374	2,04	1,79	2,30	351	394	411	-19,0%	-9,10%	-9,95%
Furosemid	1 207	1 095	1 448	44,8	32,9	31,9	2 337	4 330	5 837	-93,6%	-295%	-303%
Ibuprofen	1 375 929	1 544 396	1 774 009	614	782	939	29 740	25 356	29 862	97,8%	98,4%	98,3%
Imidakloprid	29,8	27,0	41,2	5,70	5,72	6,10	38,3	37,9	40,2	-28,6%	-40,4%	2,49%
Karbamazepin	1 988	2 104	2 685	307	269	283	2 752	3 091	3 330	-38,4%	-46,9%	-24,0%
Ketokonazol	1 777	1 357	2 306	13,2	12,1	25,5	431	273	316	75,7%	79,9%	86,3%
Klaritromycin	77,9	253	376	3,64	2,61	3,21	177	103	258	-127%	59,3%	31,4%
Losartan	14 148	16 722	18 846	676	632	685	21 217	21 158	22 808	-50,0%	-26,5%	-21,0%
Metoprolol	13 327	14 389	17 368	467	370	438	15 695	17 786	19 015	-17,8%	-23,6%	-9,48%
Metotrexat	151	179	213	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100%	100%	100%
Naproxen	67 059	73 472	91 773	n.d	n.d	n.d	4 742	4 548	6 242	92,9%	93,8%	93,2%
Oxazepam	2 138	2 479	2 756	29	30	27	2 836	2 894	3 212	-32,7%	-16,7%	-16,5%
Paracetamol	251 868	233 870	303 760	6,89	n.d	n.d	274	381	1 723	100%	100%	99,4%
PFOA	104	55,9	129	0,735	0,836	2,08	<LOQ	<LOQ	<LOQ	100%	100%	100%
PFOS	683	712	963	8,11	8,39	20,5	92,5	55,8	75,0	86,5%	92,2%	92,2%
Propranolol	779	804	1 090	15,2	15,3	17,1	726	798	890	6,84%	0,825%	18,3%
Sertralin	239	252	346	22,4	24,3	29,1	107	86,8	86,7	55,1%	65,5%	74,9%
Sulfametoxazol	3 417	3 700	3 870	0	0	0	1 965	2 526	2 554	42,5%	31,7%	34,0%
Tramadol	9 599	9 775	11 681	124	117	110	9 719	10 700	11 012	-1,253%	-9,46%	5,73%
Trimetoprim	1 143	1 130	1 315	0,305	0,0661	0,220	1 064	1 188	1 231	6,96%	-5,11%	6,38%
Venlafaxin	8 144	7 926	9 490	54,8	57,5	57,3	5 110	4 962	5 062	37,3%	37,4%	46,7%
Zolpidem	45,6	39,8	45,4	7,24	6,43	6,97	50,4	43,0	44,2	-10,7%	-8,16%	2,65%
Östron (E1)	528	553	667	52,8	38,5	28,3	244	239	250	53,8%	56,7%	62,5%

LOQ - Limit Of Quantification

n.d. - Not detected

Bilaga 5 - Analysresultat förberedande försök

Koncentrationer (ng/l)

Substans	Förberedande försök			Optimering - MAK-koncentration			Optimering - Kontakttid		
	Utg. Borlänge	MAK	PAK	Utg. Borlänge	Konc. 25 mg MAK/l	Konc. 50 mg MAK/l	Utg. Borlänge	15 min	30 min
Acetamidiprid	1,50	n.d.	n.d.	2,11	1,00	0,667	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Atenolol	691	22,4	6,20	745	243	141	248	126	51,4
Azitromycin	7,03	n.d.	n.d.	31,06	11,59	4,64	93,1	89,4	83,4
Benzotriazol	674	14,00	0,00	470	203	94,6	145	90,6	20,9
Bisfenol A	16,5	3,50	1,40	167	102	43,9	40,9	14,3	10,2
Ciprofloxacin	116	n.d.	n.d.	93,00	n.d.	n.d.	57,47	n.d.	n.d.
Citalopram	419	<LOQ	n.d.	285	56,2	30,2	455	180	82,1
Diklofenak	879	28,20	16,90	1 006	623	436	624	245	319
Erytromycin	45,0	1,10	<LOQ	30,3	17,9	10,8	25,1	13,7	20,4
Flukonazol	61,7	5,80	5,20	96,9	50,6	38,4	36,7	22,8	17,3
Furosemid	21,7	0,200	0,700	1 197	641	433	99,4	69,5	68,9
Ibuprofen	n.d.	n.d.	n.d.	238	177	150	n.d.	n.d.	n.d.
Imidakloprid	6,60	0,200	0,200	5,68	2,64	1,47	2,87	1,89	1,53
Karbamazepin	273	12,4	3,90	368	127	72,9	92,8	48,3	24,5
Ketokonazol	36,6	n.d.	n.d.	6,90	1,30	0,60	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Klaritromycin	59,1	n.d.	n.d.	42,5	18,3	13,8	29,5	14,9	23,0
Losartan	1 150	26,7	7,10	1 352	967	747	1 220	317	735
Metoprolol	1 329	61,5	7,60	1 668	426	224	421	266	104
Metotrexat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,64	n.d.	n.d.
Naproxen	147	2,00	2,20	741	437	308	169	82,4	81,5
Oxazepam	302	11,9	6,30	345	143	91,8	142	63,9	43,7
Paracetamol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PFOA	n.d.	n.d.	n.d.	8,52	12,4	6,65	7,22	6,05	6,17
PFOS	<LOQ	n.d.	n.d.	7,10	4,20	4,30	3,30	3,30	3,66
Propranolol	58,5	1,80	0,300	69,9	9,60	5,00	17,9	15,9	8,06
Sertralin	7,80	1,40	n.d.	8,43	2,83	1,86	21,0	21,4	21,2
Sulfametoxazol	239	26,3	15,4	412	336	263	323	204	226
Tramadol	799	29,1	32,1	766	278	167	324	156	84,94
Trimetoprim	106	2,40	0,600	139	37,1	19,3	36,7	18,8	9,99
Venlafaxin	228	4,00	7,30	244	87,0	53,6	96,9	38,1	27,2
Zolpidem	1,60	n.d.	n.d.	3,20	n.d.	n.d.	4,08	3,38	3,25
Östron (E1)	0,120	n.d.	n.d.	11,6	2,47	1,43	2,40	2,30	2,20

LOQ - Limit Of Quantification

n.d. - Not detected

Bilaga 6 - Analysresultat pilotförsök

Koncentrationer (ng/l)

	Utg. Borlänge	Försök 1	Utg. Borlänge	Första körningen	Tredje körningen	Femte körningen
Acetamidrid	0,864	0,384	n.d	n.d	n.d	n.d
Atenolol	614	109	602	24,1	44,3	147
Azitromycin	176	75,2	105	9,97	17,5	29,8
Bensotriazol	758	115	418	35,1	53,7	136
Bisfenol A	13,3	8,10	333	41,6	76,5	114
Ciprofloxacin	261	115	93,7	3,39	7,39	n.d
Citalopram	724	65,5	315	9,88	26,8	94,2
Diklofenak	864	429	854	419	633	759
Erytromycin	50,1	27,3	39,9	22,9	30,3	33,6
Flukonazol	76,6	24,4	66,3	24,6	41,5	47,7
Furosemid	635	321	634	198	328	431
Ibuprofen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Imidaklopidrid	5,59	1,52	5,50	0,732	0,976	2,85
Karbamazepin	342	72,4	282	23,3	54,9	126
Ketokonazol	62,0	33,3	15,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Klaritromycin	30,5	17,7	20,9	10,2	15,1	16,6
Losartan	1 558	885	1 512	862	1 248	1 419
Metoprolol	1 399	210	1 483	42,62	77,77	285
Metotrexat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Naproxen	552	259	64,6	8,77	n.d	n.d
Oxazepam	308	105	311	59,6	111	187
Paracetamol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PFOA	13,3	8,10	11,7	8,80	10,3	11,2
PFOS	6,80	4,10	5,80	11,8	5,20	9,00
Propranolol	58,6	6,95	50,7	<LOQ	<LOQ	3,08
Sertralin	69,0	31,0	22,3	<LOQ	<LOQ	2,56
Sulfametoxazol	38,7	20,2	30,5	20,9	28,4	30,4
Tramadol	437	120	546	55,90	126	263
Trimetoprim	60,2	11,3	60,1	3,40	7,40	19,8
Venlafaxin	336	97,3	363	47,5	118	213
Zolpidem	5,30	2,28	2,45	<LOQ	0,72	1,41
Östron (E1)	29,0	5,10	6,20	<LOQ	<LOQ	<LOQ

LOQ - Limit Of Quantification

n.d. - Not detected